

TATIANA KUBOTA

**PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL:
DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS URETÂNICOS PARA
REMOÇÃO DE CONTAMINANTES**

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Doutor em Química, curso
de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências
Exatas, Universidade Federal do Paraná

Orientador(a): Profª Drª Sônia Faria Zawadzki

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

CURITIBA, 2011

AGRADECIMENTOS

A finalização deste trabalho foi fruto da contribuição de muitas pessoas, com as quais tive a feliz oportunidade de aprender diferentes coisas. Dessa maneira, agradeço sinceramente:

À Deus, por me dar forças e sempre estar ao meu lado nos momentos em que tudo parecia perdido.

À minha família, meu pai, mãe e irmã que sempre me apoiaram em todos os momentos da minha vida e em especial nesta longa jornada da pós-graduação.

À Profª Drª Sônia Faria Zawadzki e ao Prof. Dr. Luiz Ramos, pela orientação.

Aos colegas de laboratório: Márcia, Reinaldo, Carol, João, Thiago, Heveline, Juliana, Simone, Patrícia, Victor Hugo, Tiago Pedrozo, Grece, Carlos, Marcel, George, Aline, Agne e Angelo, Ana Paula e Fabiano.

À Carolina Tozzi, pela ajuda no laboratório e aos amigos Márcia, Reinaldo, Carol e Heveline pelas conversas, boas risadas, discussões científicas e pelos bons momentos que passamos no decorrer desse doutorado.

Aos professores da banca de qualificação: Profª Drª Izabel Riegel, Prof. Dr. Claudiney Cordeiro e Prof. Dr. Ronilson Barbosa, pelas contribuições para melhoria deste trabalho.

Aos professores da banca de defesa: Profª Drª Regina Sandra Veiga Nascimento, Prof. Dr. Helton José Alves, Prof. Dr. Claudiney Cordeiro e Prof. Dr. Ronilson Barbosa.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

E finalmente, à todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para realização desta tese.

“Quando alguém encontra seu caminho precisa ter coragem suficiente para dar passos errados. As decepções, as derrotas, o desânimo são ferramentas que Deus utiliza para mostrar a estrada”.

Paulo Freire

SUMÁRIO

Lista de figuras	x
Lista de tabelas	xiv
Lista de siglas e abreviaturas	xvi
Resumo	xviii
Abstract	xix
1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS	04
2.1. Objetivo geral	04
2.2. Objetivos específicos	04
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
3.1. BIODIESEL	05
3.1.2. PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL	06
3.2. POLIURETANOS	10
3.2.1. ESPUMAS DE POLIURETANO	14
3.2.2. POLIURETANOS E POLISSACARIDEOS	17
3.3. BAUXITA	24
4. METODOLOGIA	26
4.1. Reagentes	26
4.2. Métodos	27
4.2.1. SISTEMA 1 – ESPUMAS DE PU-CARBOIDRATOS	27
4.2.1.1. Síntese da espuma via-pré-polímero	27
4.2.1.2. Síntese da espuma “one-shot”	28
4.2.1.3. Extração e determinação de carboidratos totais	29
4.2.2. SISTEMA 2 – ESPUMAS DE PU-BAUXITA	29
4.2.3. SISTEMA 3 – POLÍMEROS URETÂNICOS OBTIDOS EM SOLUÇÃO	30
4.2.4. OBTENÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS	31

4.3. Caracterização dos materiais	31
4.3.1. SISTEMA 1 – ESPUMAS PU-CARBOIDRATOS	31
4.3.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier –refletância total atenuada (IVTF-RTA)	31
4.3.1.2. Análise dos componentes principais (PCA)	32
4.3.1.3. Análise termogravimétrica (ATG)	32
4.3.1.4. Calorimetria exploratória diferencial (CED)	32
4.3.1.5. Teste de absorção em água	32
4.3.1.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	33
4.3.2. SISTEMA 2 – ESPUMAS DE PU-BAUXITA	33
4.3.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier –refletância total atenuada (IVTF-RTA)	33
4.3.2.2. Difratometria de raios X (DRX)	34
4.3.2.3. Análise termogravimétrica (ATG)	34
4.3.2.4. Calorimetria exploratória diferencial (CED)	34
4.3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
4.3.3 SISTEMA 3 – POLÍMEROS URETÂNICOS OBTIDOS EM SOLUÇÃO	35
4.3.3.1. Área superficial e porosidade	35
4.3.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)	35
4.3.3.3. Análise termogravimétrica (ATG)	35
4.3.3.4. Difratometria de raios X (DRX)	35
4.3.3.5. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido	36
4.4. Caracterização dos ésteres metílicos	36
4.4.1. Ressonância magnética de ^1H e ^{13}C quantitativo	36
4.4.2. Determinação do teor de sabão	37
4.4.3. Determinação do índice de acidez	37
4.5. Estudos de purificação	37
4.5.1. SISTEMA 1 - Espumas de PU-carboidratos	38
4.5.2. SISTEMA 2 - Espumas de PU-bauxita	39
4.5.3. SISTEMA 3 – Polímeros obtidos em solução	39
4.6. Estudos de saturação	39

4.7. Avaliação da viabilidade de reutilização	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
<u>5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS</u>	41
5.1.1. SISTEMA 1 – ESPUMAS PU/CARBOIDRATOS	41
5.1.1.1. Preparação da espuma padrão	41
5.1.1.2. Espumas contendo os carboidratos	43
5.1.1.3. Extração dos carboidratos	45
5.1.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)	48
5.1.1.4.1. IVTF dos carboidratos	48
5.1.1.4.2. IVTF do pré-polímero	49
5.1.1.4.3. IVTF-RTA das espumas controle e com os carboidratos	50
5.1.1.5. Análise termogravimétrica (ATG)	54
5.1.1.6. Calorimetria exploratória diferencial (CED)	58
5.1.1.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	61
5.1.1.8. Teste de absorção em água	63
5.1.2. SISTEMA 2 – ESPUMAS PU/BAUXITA	65
5.1.2.1. Síntese espumas PU/bauxita	65
5.1.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier-refletância total atenuada (IVTF-RTA)	66
5.1.2.3. Difractometria de raios X (DRX)	67
5.1.2.4. Análise termogravimétrica (ATG)	68
5.1.2.5. Calorimetria exploratória diferencial (CED)	70
5.1.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	71
5.1.3. SISTEMA 3 – POLÍMEROS OBTIDOS EM SOLUÇÃO	73
5.1.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	74
5.1.3.2. Espectroscopia no infravermelho (IVTF)	76
5.1.3.3. Análise termogravimétrica (ATG)	77
5.1.3.4. Difração de raios X (DRX)	80
5.1.3.5. Ressonância magnética nuclear de carbono (RMN ¹³ C)	82
<u>5.2. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES METÁLICOS</u>	84

5.2.1. Ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C	84
<u>5.3. ESTUDOS DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL</u>	89
5.3.1. SISTEMA 1 – ESPUMAS PU/CARBOIDRATOS	89
5.3.1.1. ESPUMAS DE MALTODEXTRINA	89
5.3.1.2. ESPUMAS DE ALGINATO DE SÓDIO	92
5.3.1.3. ESPUMAS DE ALGINATO DE CÁLCIO	94
5.3.2. SISTEMA 2 – ESPUMAS PU/BAUXITA	94
5.3.3. SISTEMA 3 – POLIMEROS OBTIDOS EM SOLUÇÃO	97
<u>5.4. ESTUDOS DE TEMPO DE CONTATO E REUTILIZAÇÃO</u>	98
5.4.1. SISTEMA 1 – ESPUMAS PU/CARBOIDRATOS	98
5.4.1.1. Tempo de contato	98
5.4.1.2. Reutilização	99
5.4.2. SISTEMA 2 – ESPUMAS PU/BAUXITA	100
5.4.2.1. Tempo de contato	100
5.4.2.2. Reutilização	101
5.4.3. SISTEMA 3 – POLÍMEROS OBTIDOS EM SOLUÇÃO	102
5.4.3.1. Tempo de contato	102
5.4.3.2. Reutilização	103
 6. CONCLUSÕES E OBSERVAÇÕES IMPORTANTES	105
6.1. SISTEMA 1 - Espumas de PU/carboidratos	105
6.2. SISTEMA 2 - Espumas de PU/bauxita	106
6.3. SISTEMA 3 - Polímeros uretânicos obtidos em solução	106
 7. REFERÊNCIAS	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação esquemática de uma reação de transesterificação.	05
Figura 2	Representação esquemática da purificação a seco empregando sólidos adsorventes.	08
Figura 3	Grupo uretano.	11
Figura 4	Representação esquemática de uma reação de obtenção de um poliuretano genérico.	11
Figura 5	Estrutura eletrônica do grupo isocianato.	12
Figura 6	Representação da célula aberta de formato poliédrico e célula fechada.	14
Figura 7	Reação do isocianato com água.	15
Figura 8	Etapas de formação da espuma de poliuretano: A) Mistura dos reagentes; B) Agitação do sistema e nucleação; C) Crescimento da espuma; D) Saída do agente expensor; E) Processo de cura.	17
Figura 9	Estrutura química parcial da (a) amilose e (b) amilopectina.	19
Figura 10	Estrutura da amilopectina (a) formando regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido e (b) modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro do hilo.	19
Figura 11	Representação esquemática parcial da estrutura da maltodextrina.	21
Figura 12	Característica estrutural das unidades que constituem o alginato (a) e o modelo da “caixa de ovo” (b).	21
Figura 13	Esquema da apresentação da metodologia e dos resultados do trabalho.	27
Figura 14	Representação esquemática da preparação das espumas de PU pelo método do pré-polímero.	44
Figura 15	Representação esquemática da preparação das espumas de PU pelo método “one-shot”.	45

Figura 16	Resultados das quantificações dos carboidratos totais do material extraído das espumas com maltodextrina, alginato de sódio e alginato de cálcio. Massa inicial de carboidrato 0,5 g.	46
Figura 17	Espectros obtidos no IVTF da maltodextrina e do alginato de sódio.	48
Figura 18	Espectros no IVTF: (a) PPG e dos pré-polímeros e (b) PEG e dos pré-polímeros.	50
Figura 19	Espectros por IVTF-RTA das espumas de PU com PPG ou PEG.	51
Figura 20	Gráfico de scores da PC1 x PC3 dos espectros de IVTF-RTA das espumas PPG.	53
Figura 21	Gráfico de scores da PC1 x PC4 dos espectros de IVTF-RTA das espumas PEG.	53
Figura 22	Curvas termogravimétricas das espumas de PU.	55
Figura 23	Gráfico da curva CED utilizada para determinação da temperatura de transição vítrea.	59
Figura 24	Imagens de microscopia eletrônica de varredura das espumas base PPG.	62
Figura 25	Gráficos dos testes de absorção de água, aplicado às espumas (PPG ou PEG) controle e com os carboidratos (ASTM D570).	64
Figura 26	Fotos das espumas de PU/bauxita.	65
Figura 27	Espectro na região do IVTF da bauxita.	66
Figura 28	Espectro no IVTF-RTA das espumas de PU controle e com bauxita 5, 10 e 20 %.	67
Figura 29	Difratogramas de raios X da bauxita e das espumas PU controle e com bauxita 5 a 20 %.	68
Figura 30	Curva termogravimétrica das espumas de PU controle (a) e com bauxita 20% (b).	69
Figura 31	Curva CED das espumas PPG controle e com bauxita 20 %.	70

Figura 32	Imagens de microscopia eletrônica de varredura. (a, b) espuma controle e (c, d) espuma bauxita 20 %.	72
Figura 33	Provável estrutura da unidade repetitiva dos polímeros formados através da reação dos carboidratos com TDI (representação genérica).	73
Figura 34	Imagens de microscopia eletrônica de varredura do amido (a, b), amido/TDI (c, d), maltodextrina (e, f) e maltodextrina/TDI (g, h).	75
Figura 35	Espectros no IVTF: amido nativo, polímero amido/TDI, amido catiônico, polímero amido catiônico/TDI, maltodextrina e polímero maltodextrina/TDI.	76
Figura 36	Termogramas obtidos por ATG do amido e polímero amido/TDI, amido catiônico e polímero amido catiônico/TDI e maltodextrina e polímero maltodextrina/TDI em atmosfera oxidante.	78
Figura 37	Difratogramas de raios X dos carboidratos e dos polímeros.	81
Figura 38	Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido do polímero maltodextrina/TDI.	83
Figura 39	Espectro de RMN de ^1H do (a) éster metílico e do (b) óleo de milho.	86
Figura 40	Espectro de RMN de ^{13}C do (a) éster metílico e do (b) óleo de milho.	87
Figura 41	Espectro de RMN de ^1H com indicação da porcentagem de ésteres metílicos.	88
Figura 42	Gráfico do tempo de contato da espuma PPG alginato-Na com os ésteres metílicos na diminuição dos contaminantes.	99
Figura 43	Gráfico da % de redução do teor de sabão e do índice de acidez na reutilização da espuma PPG alginato-Na.	100
Figura 44	Gráfico do tempo de contato da espuma PU/bauxita 20% com os ésteres metílicos no intervalo de 10 - 120 minutos.	101
Figura 45	Gráfico da % de redução do teor de sabão e do índice de acidez na reutilização da espuma PU/bauxita 20%.	102

- Figura 46** Gráfico do estudo de tempo de contato maltodextrina/TDI- 103
ésteres metílicos num intervalo de 10 - 120 min.
- Figura 47** Gráfico do resultado de purificação dos ésteres metílicos 104
para % de redução do teor de sabão e do índice de acidez
na reutilizando o polímero maltodextrina/TDI.

LISTA DE TABELAS

Tabela I	Principais diisocianatos e polióis.	13
Tabela II	Matriz do planejamento 2 ² .	38
Tabela III	Composições e fotos das espumas com diferentes formulações.	42
Tabela IV	Resultados de DTG das etapas de perda de massa e as respectivas temperaturas de maior velocidade de perda de massa das EPU's controle e com os carboidratos.	57
Tabela V	Temperaturas de transição vítrea (T _g) das espumas determinadas por CED.	59
Tabela VI	Área superficial, diâmetro e volume total de poros dos polímeros PU-carboidrato.	74
Tabela VII	Temperatura maior velocidade de perda de massa dos materiais obtidas por DTG.	79
Tabela VIII	Resultados referentes à porcentagem de redução de sabão e do índice acidez dos ésteres metílicos utilizando espumas com PPG, controle e com a maltodextrina. Indicação dos efeitos isolados e das interações entre as variáveis.	90
Tabela IX	Resultados referentes à porcentagem de redução de sabão e do índice acidez dos ésteres metílicos utilizando espumas com PEG, controle e com a maltodextrina. Indicação dos efeitos isolados e das interações entre as variáveis.	90
Tabela X	Resultados referentes à porcentagem de redução de sabão e índice acidez dos ésteres metílicos utilizando espumas PPG controle e com o alginato de sódio. Indicação dos efeitos isolados e das interações entre as variáveis.	92
Tabela XI	Resultados referentes à porcentagem de redução de sabão e índice acidez dos ésteres metílicos utilizando espumas PEG controle e com o alginato de sódio. Indicação dos efeitos isolados e das interações entre as variáveis.	93

Tabela XII	Resultados referentes à porcentagem de redução de sabão e acidez dos ésteres metílicos utilizando espumas PPG controle e com o alginato de cálcio. Indicação dos efeitos isolados e das interações entre as variáveis	94
Tabela XIII	Resultados referentes à porcentagem de redução de sabão e acidez dos ésteres metílicos utilizando espumas PEG controle e com o alginato de cálcio. Indicação dos efeitos isolados e das interações entre as variáveis.	94
Tabela XIV	Resultados da purificação do ésteres metílicos utilizando espumas de PU com bauxita.	96
Tabela XV	Resultados da porcentagem de redução dos contaminantes nos ésteres metílicos utilizando os polímeros com os carboidratos.	97

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

HCl	Ácido clorídrico
H₃PO₄	Ácido fosfórico
AGL	Ácido graxos livres
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e biocombustíveis
AOCS	<i>American oil chemists' society</i>
ASTM	<i>American society for testing and materials</i>
PCA	Análise dos componentes principais
ATG	Análise termogravimétrica
Å	Angstrom
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Ca	Cálcio
CED	Calorimetria exploratória diferencial
CDCl₃	Cloroformio deuterado
CP	Componente principal
GPC	Cromatografia de permeação em gel
DE	Dextrose equivalente
DRX	Difratometria de raios X
MDI	Diisocianato de difenil metano
TDI	Diisocianato de tolueno
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMA	Análise dinâmico-mecânica
IVTF	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
IVTF-RTA	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier com utilização do acessório de refletância total atenuada
EPU	Espuma de poliuretano
KOH	Hidróxido de potássio
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MM	Massa molar
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

MG	Monoacilgliceróis
PEG	Poli (etileno glicol)
PPG	Poli (propileno glicol)
PAN	Poli(acrilonitrila)
PU	Poliuretano
PE	Ponto de ebulição
%	Porcentagem
PCA	<i>Principal component analysis</i>
RMN de ¹³C	Ressonância magnética nuclear de carbono 13
RMN de ¹H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
Tg	Temperatura de transição vítrea
TAG's	Triacilgliceróis
TMS	Trimetilsiloxano
G	α-L-gulurônico
M	β-D-manurônico

Resumo

O desenvolvimento de polímeros com matérias-primas de origem renovável tem recebido atenção nos últimos anos. Neste trabalho é apresentado o desenvolvimento de poliuretanos (PUs) com carboidratos e com uma carga inorgânica (bauxita) para serem utilizados no processo de purificação a seco do biodiesel, visando a diminuição dos contaminantes presentes. Dessa maneira foram preparados três sistemas: (a) espumas flexíveis de PU com carboidratos; (b) espumas flexíveis de PU com bauxita e (c) polímeros uretânicos obtidos em solução. Para o sistema 1, foram preparados espumas com dois polióis (PPG e PEG) e com os carboidratos maltodextrina, alginato de sódio ou alginato de cálcio. As quantificações das águas de lavagem evidenciaram que uma grande quantidade de carboidrato ficou retida na estrutura da espuma. As análises por IVTF, dos materiais desenvolvidos apresentaram bandas de absorção relativas ao PU, as curvas termogravimétricas apresentaram perda de massa em duas etapas e a CED apresentou um aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) para as espumas com carboidratos e os testes de absorção em água demonstraram que estas espumas apresentam maior afinidade pela água. Para o sistema 2, as espumas de PU foram preparadas com massas crescentes de bauxita (5-20%) e as análises por IVTF e DRX evidenciaram que as espumas com bauxita apresentam uma característica mais similar ao da espuma controle, além disso, foi observado uma diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g), das espumas com bauxita. No sistema 3, foram preparados poliuretanos com amido, amido catiônico ou maltodextrina com TDI, todos preparados por polimerização em solução usando dimetilsulfóxido (DMSO). As análises por IVTF mostraram atribuições relativas à ligação uretânica. A análise por ATG mostrou eventos de perda de massa que foram atribuídas à clivagem da ligação uretânica e a avaliação por DRX apresentou padrões de difração diferentes dos observados para os carboidratos de partida e estes resultados são evidências da formação do polímero. Todos os poliuretanos preparados foram utilizados para realização dos estudos de purificação do biodiesel e inicialmente os indicadores utilizados para avaliar a eficiência do processo foi a concentração de sabão e o índice de acidez. De maneira geral, todos os polímeros apresentaram viabilidade de utilização para remoção dos contaminantes estudados e os melhores resultados foram obtidos com a espuma PU com alginato de sódio, bauxita 20 % e o polímero obtido em solução com a maltodextrina. A partir daí, foi avaliado o tempo de saturação e a reutilização.

Palavras-Chave: poliuretano, carboidratos, bauxita, biodiesel e purificação.

Abstract

There has been an increasing interest in the development of polymer raw materials from renewable sources in recent years. This thesis presents the development of polyurethanes (PU's), together with carbohydrates and an inorganic filler (bauxite) for use in the dry purification process of biodiesel, with the aim of reducing contaminants. Three systems were prepared for this: (a) flexible PU foams with carbohydrates, (b) flexible PU foams with bauxite and (c) urethane polymers obtained in solution. System 1 involved preparing foams with two polyols (PPG and PEG) and the following carbohydrates maltodextrin, sodium alginate and calcium alginate. The quantification of the water used for washing showed that a large amount of carbohydrate was retained in the foam structure. FTIR analysis showed absorption bands for the PU, the thermogravimetric curves showed weight loss in two stages, the DSC had an increase in glass transition temperature (T_g) for foams with carbohydrates and the water absorption tests showed that these foams have a high affinity for water. In System 2, the PU foams were prepared with increasing masses of bauxite (5-20%); the results of FTIR and X-Ray Diffraction (XRD) analysis showed that the foams with bauxite showed a similar characteristic to foam control and in addition, a decrease in glass transition temperature (T_g) was observed. In system 3, polyurethanes were prepared from starch, cationic starch or maltodextrin with TDI, by means of solution polymerization using dimethylsulfoxide (DMSO). FTIR analysis showed assignments of the urethane linkage. The TGA analysis showed weight loss events that were attributed to the cleavage of the urethane linkage and evaluation by XRD showed different diffraction patterns from those observed for the initial carbohydrate; these results are evidence of the formation of polyurethanes. All the polyurethanes prepared were used in studies for the purification of biodiesel and initially the indicators used to evaluate the efficiency of the process were the soap concentration and acid value. In general, the study showed that it was feasible to use all the polymers to remove the contaminants studied and the best results were obtained with the PU foam with sodium alginate, with bauxite 20% and the polymer obtained in solution with maltodextrin. In the following stage, we measured the saturation time and reuse.

Keywords: polyurethane, carbohydrates, bauxite, biodiesel and purification.

1. INTRODUÇÃO

A maior parte de toda energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Entretanto, essas são fontes de energia não renováveis e finitas [LIMA *et al.*, 2007; MEHER *et al.*, 2006].

Dentre os combustíveis fósseis existentes, o mais utilizado é o diesel, amplamente empregado pela indústria automobilística em carros e caminhões; pela indústria ferroviária em locomotivas; para geração de energia em geradores elétricos, entre outras aplicações. Apesar de sua contribuição ao desenvolvimento, o principal problema associado ao seu uso é a emissão de gases poluentes e de material particulado para a atmosfera que, em última análise, contribui para o agravamento das consequências do efeito estufa e para o decréscimo da qualidade do ar [ENCIMAR *et al.*, 2007; LIMA *et al.*, 2007; SRIVASTAVA *et al.*, 2000].

Diante da crescente preocupação mundial com aspectos de sustentabilidade ambiental, tem-se buscado a utilização de fontes alternativas de energia que sejam renováveis e que possam vir a substituir ou diminuir a utilização dos combustíveis fósseis tradicionais [ENCIMAR *et al.*, 2007; LIMA *et al.*, 2007].

Neste aspecto, o biodiesel ganha lugar de destaque, por ser um combustível alternativo ao diesel de petróleo, oriundo de fontes renováveis e que pode ser produzido a partir de uma variedade de matérias-primas como óleos vegetais, gorduras de origem animal e óleos de descarte [KNOTHE *et al.*, 2006; FERRARI *et al.*, 2005; ZAGONEL *et al.*, 2004].

Tradicionalmente, o biodiesel é produzido por uma reação de transesterificação de triacilgliceróis (TAGs), presentes nos óleos vegetais ou na gordura animal. Após a reação, é obtida uma mistura de ésteres, glicerina livre, álcool, catalisador residual e sabões, os quais devem ser removidos. Este fato torna a etapa de purificação do produto indispensável para alcançar as especificações mínimas de qualidade. Nas metodologias usuais para o processo

de purificação do biodiesel empregam-se etapas de lavagem com água. Contudo, esse processo convencional gera grandes quantidades de água residual, que deve ser tratada antes de ser descartada ou reutilizada [DABDOUB *et al.*, 2009; RAMOS *et al.*, 2003; DOMINGOS *et al.*, 2008; SHARMA *et al.*, 2008; MA *et al.*, 1999].

Processos alternativos vêm sendo propostos para a purificação do biodiesel, como por exemplo, a purificação a seco que, pelo fato de não utilizar água no processo, gera uma menor quantidade de efluentes a serem tratados. Assim, neste trabalho, propõe-se para este fim, a utilização de espumas flexíveis de poliuretano (EPU), pois estas apresentam uma estrutura celular com membranas abertas capazes de sorver diferentes espécies químicas.

Embora as EPUs apresentem bons resultados para a separação e/ou concentração de diferentes espécies químicas, sua aplicação fica reduzida pela limitada seletividade para a adsorção de alguns compostos. Uma maneira de superar essa limitação é realizar modificações químicas no polímero introduzindo diferentes grupos funcionais de modo a obter um material com seletividade para certas classes de substâncias. Dentre alguns compostos que podem ser utilizados para modificar propriedades de poliuretanos, podem-se destacar compostos que possuem grupos OH, como por exemplo, os carboidratos [CRINI *et al.*, 2005; RIVERA-ARMENTA *et al.*, 2004; BRAUN *et al.*, 1978]. Deste modo, a síntese de PUs com os carboidratos se torna uma alternativa viável para a produção de um material para a sorção de diferentes espécies.

Outro material que também apresenta características para sorção de componentes desta natureza é a bauxita, a qual tem sido empregada para este fim [PAULA *et al.*, 2011; LUZ Jr *et al.*, 2005]. A bauxita é processada em refinarias de alumínio pelo processo Bayer. É uma matéria-prima heterogênea, composta principalmente de um ou mais tipos de hidróxidos de alumínio. Os principais constituintes deste material são a gibbsita (γ Al(OH)₃), boehmita (γ AlO(OH)) e diásporo (α -AlO(OH)), sendo que as proporções das 3 formas

variam dependendo da localização geográfica do minério [JONES *et al.*, 2010; KLOPROGGE *et al.*, 2002]. Devido às características inerentes, este material também se apresenta como uma alternativa para preparação de espumas de PU para aplicação no processo de purificação do biodiesel.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Desenvolver materiais à base de poliuretanos para a purificação do biodiesel oriundo da alcóolise, em meio alcalino, do óleo de milho.

2.2. Objetivos específicos

- a) Sintetizar espumas de poliuretano com maltodextrina, alginato de sódio ou alginato de cálcio.
- b) Quantificar a massa de carboidrato contida na estrutura das espumas.
- c) Preparar espumas de poliuretano com bauxita.
- d) Sintetizar polímeros de poliuretano através do processo em solução com o amido, amido catiônico e maltodextrina.
- e) Caracterizar os materiais por meio de análise espectroscópica na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), análise térmica (análise termogravimetria - ATG; calorimetria exploratória diferencial - CED), difratometria de raios X (DRX), análise morfológica (microscopia eletrônica de varredura - MEV) e área superficial (BET - Brunauer-Emmett-Teller).
- f) Obter o biodiesel através da alcoólise alcalina do óleo de milho.
- g) Caracterizar os ésteres metílicos obtidos pela transesterificação do óleo de milho, pelos métodos instrumentais de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN de ^1H e ^{13}C).
- h) Avaliar o desempenho dos materiais uretânicos na purificação do biodiesel em escala laboratorial, utilizando como indicadores o teor de sabão (AOCS Cc 17-19) e o índice de acidez (AOCS Ca 5a-40).
- i) Otimizar o tempo de contato do poliuretano com o biodiesel e estudar a viabilidade de reutilização dos materiais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. BIODIESEL

O biodiesel é definido quimicamente como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos derivados de matéria-prima de fonte renovável como óleos vegetais, gordura animal ou óleo de descarte [KUCEK *et al.*, 2007].

A transesterificação ou alcoólise é o processo mais comumente utilizado para a produção de biodiesel. Neste, os TAGs presentes nos óleos vegetais ou na gordura animal, reagem, na presença de um catalisador, com um álcool de cadeia curta (usualmente metanol) para produzir ésteres alquílicos e glicerina. A Figura 1 mostra uma representação esquemática de uma reação de transesterificação. Outro processo também utilizado para produção de biodiesel é a esterificação direta de ácidos graxos livres (AGL) com álcool em meio ácido [LEUNG *et al.*, 2010; PREDOJEVIC, 2008; MEHER *et al.*, 2006; KNOTHE *et al.*, 2006].

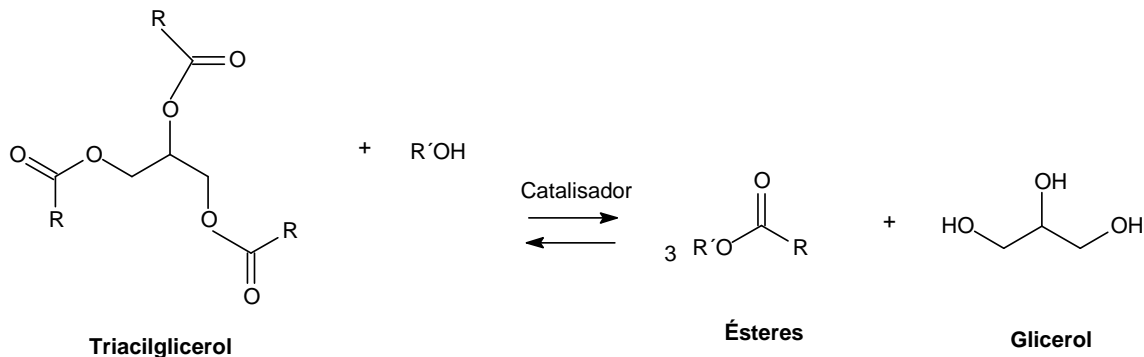


Figura 1 - Representação esquemática de uma reação de transesterificação [KUCEK 2004].

Os catalisadores utilizados na reação de transesterificação para obtenção de biodiesel podem ser classificados em alcalinos, ácidos e enzimáticos, podendo ser homogêneos ou heterogêneos. Dentre estes, o que prevalece é a catálise homogênea em meio alcalino, uma vez que são obtidos rendimentos

elevados de ésteres alquílicos sob condições brandas de reação, sendo esta a opção mais viável economicamente [SEMWAL *et al.*, 2011; KUCEK *et al.*, 2007; MEHER *et al.*, 2006].

Após a reação de transesterificação, o produto passa a ser constituído por duas fases, uma fase rica em glicerina e a outra rica em ésteres alquílicos, separáveis por decantação e/ou centrifugação. A fase rica em glicerina apresenta impurezas e a fase rica em ésteres alquílicos é constituída por uma mistura de ésteres, excesso de álcool e impurezas. Essas fases são separadas e os ésteres são submetidos aos processos de lavagem e de desumidificação, resultando no biodiesel. Este deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o seu uso em motores do ciclo diesel, que se encontram regulamentadas no Brasil pela Resolução nº 07 (2008) da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) [YE *et al.*, 2010; SHARMA *et al.*, 2008; KNOTHE *et al.*, 2006; PARENTE, 2003].

3.1.2. PURIFICAÇÃO DO BODIESEL

Os ésteres alquílicos não podem ser classificados como biodiesel até que preencham as especificações de qualidade estabelecidas pela resolução mencionada, visto que, após a reação de transesterificação, a fase rica em ésteres contém impurezas, tais como glicerina livre, álcool, catalisador residual, mono-, di- e triacilglicerois não reagidos e sabões. Sendo assim, a etapa de purificação é essencial, pois a presença de quantidades suficientemente elevadas de impurezas pode causar problemas no motor, como por exemplo, o entupimento de filtros, o aumento de depósitos de carbono, o espessamento e a gelificação do lubrificante [ATADASHI *et al.*, 2011; SALEH *et al.*, 2010; MA *et al.*, 1999].

A glicerina presente no biodiesel pode ocasionar a produção e emissão da acroleína, sendo também associada a depósitos de gomas ao redor do bico

injetor e na cabeça de válvulas. O sabão formado promove um aumento na viscosidade tornando difícil a separação da fase éster da glicerina, levando à perda no rendimento da fase éster. Os monoacilglicerois (MG) podem causar turvação na mistura de ésteres e a presença de ácidos graxos livres torna o biodiesel mais corrosivo, levando à degradação do motor, comprometendo a qualidade do produto [LEUNG *et al.*, 2010; SALEH *et al.*, 2010; PREDOJEVIC *et al.*, 2008].

Existem dois métodos utilizados para purificar o biodiesel: a lavagem úmida e a lavagem a seco. A mais tradicional é a lavagem úmida com água amplamente usada para remover o excesso de contaminantes [BERRIOS *et al.* 2008].

Nesta abordagem, Karaosmanoglu [KARAOSMANOGLU *et al.*, 1996] avaliou diferentes processos de purificação: (a) lavagem com água quente, (b) diluição em éter de petróleo e posterior lavagem com água destilada e (c) neutralização com ácido sulfúrico 1:1 (H_2SO_4). De acordo com os resultados obtidos, o melhor processo de purificação foi o empregando água quente a 50 °C.

A lavagem com água é um método de purificação eficiente na remoção dos contaminantes presentes nos ésteres alquílicos e tem sido um dos métodos mais utilizados. Entretanto, apresenta algumas desvantagens devido à formação de uma grande quantidade de efluentes líquidos, que devem ser tratados antes de serem descartados ou reutilizados. Neste caso, é necessária a instalação de uma estação de tratamento, o que leva a um aumento do tempo e no custo de produção [MANIQUE *et al.*, 2011; BERRIOS *et al.*, 2008].

Outro processo que vem sendo utilizado na purificação dos ésteres alquílicos é a lavagem a seco. Neste processo podem ser utilizados materiais como: silicatos (Magnesol), sílicas, resinas trocadoras de íons (Amberlite ou Purolite), argilas, carvão ativado dentre outros. O processo apresenta a vantagem de ser livre de água, o que elimina os problemas com o tratamento de efluentes e diminui o tempo da etapa de purificação. No entanto, o adsorvente

não pode ser reciclado e a alternativa para este resíduo ainda não está bem estabelecida. Algumas literaturas citam o descarte em aterros [BERRIOS *et al.*, 2011; FACCINI *et al.*, 2011; ATADASHI *et al.*, 2011]. A Figura 2 apresenta uma representação esquemática simplificada do processo de purificação a seco.

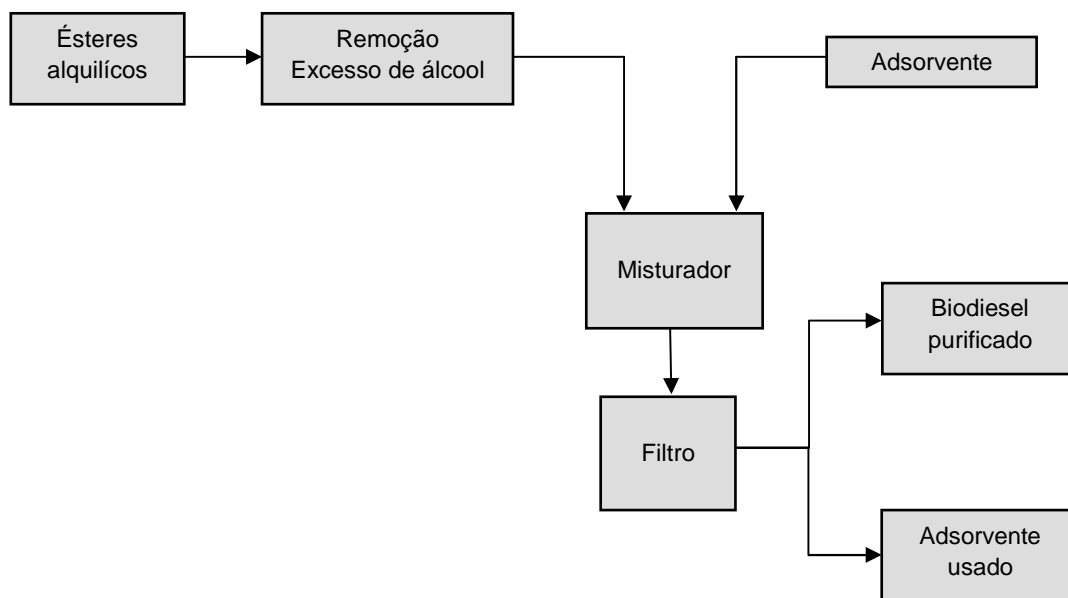


Figura 2 - Representação esquemática da purificação a seco empregando sólidos adsorventes [ATADASHI *et al.*, 2011].

Dentro desta abordagem, Berrios e colaboradores [BERRIOS *et al.*, 2008], realizaram um estudo comparando 3 métodos de purificação do biodiesel: (a) purificação com água; (b) a seco com Magnesol® e (c) com resinas trocadoras de íons: Purolite ou BD10DRY. Este estudo demonstrou que os 3 métodos removeram, em média 60% da glicerina livre e 81% do sabão. A purificação com água apresentou o melhor resultado e nenhum dos métodos mostrou efeito significativo na redução do índice de acidez, glicerídeos e água.

Faccine [FACCINE *et al.*, 2011] verificou metodologias para purificação do biodiesel metílico de óleo de soja produzido em meio alcalino, utilizando diferentes adsorventes: Magnesol®, sílica e as resinas trocadoras de íons Amberlite BD10DRY ou Purolite PD26. Os resultados obtidos evidenciaram que

o Magnesol[®] e a sílica adsorveram mais efetivamente contaminantes como: sabão (61 ppm), glicerina livre (0,30%), glicerina ligada (0,03%) e potássio (mg.Kg^{-1}), quando comparado com os resultados obtidos pela resinas trocadoras de íons.

Predojević [PREDOJEVIĆ, 2008], também realizou um estudo sobre a influência de diferentes procedimentos de purificação de um biodiesel produzido em 2 etapas. Os métodos avaliados para a purificação foram: (a) adsorção com sílica gel, (b) lavagem com solução aquosa de ácido fosfórico 5% (v/v) (c) água quente. Dentre os procedimentos avaliados, a purificação com sílica gel e com a solução de ácido fosfórico 5% gerou os melhores resultados, para os parâmetros avaliados: viscosidade, densidade, índice de acidez e índice de iodo.

Na literatura pode ser encontrada, ainda, a utilização de argilas para purificação do biodiesel. Paula e colaboradores [PAULA *et al.*, 2011] analisaram diferentes metodologias para purificação do biodiesel utilizando a destilação, a lavagem com água e os adsorventes bauxita, bentonita e atapulgita. Os resultados demonstraram a possibilidade da utilização das argilas brasileiras neste processo para a diminuição da concentração de contaminantes como glicerina livre, sabão, matéria insaponificável.

Outro material avaliado como possível adsorvente na purificação do biodiesel foi a cinza da casca do arroz, em cujo estudo [MANIQUE *et al.*, 2012] utilizaram concentrações crescentes deste material (1 - 5 % m/m) que foram comparados com os resultados obtidos com outros dois métodos: (a) solução ácida (1 % H_3PO_4) e (b) Magnesol[®]. O melhor resultado foi utilizando 4 % da cinza da casca de arroz, obtendo resultados de purificação similares aos obtidos pelos outros dois métodos, reduzindo principalmente contaminantes como glicerina, glicerídeos, catalisador, água e álcool.

A utilização de membranas é outra possibilidade que pode ser aplicada para a purificação do biodiesel. Wang e colaboradores [WANG *et al.*, 2009] descreveram um processo para a purificação do biodiesel, no qual foi utilizado

uma membrana cerâmica em substituição ao processo de lavagem convencional com água. O biodiesel foi microfiltrado em membranas cerâmicas com tamanhos de poros variados para a remoção de glicerina livre e sabão. De acordo com os resultados obtidos, os autores sugeriram que a microfiltração com membrana cerâmica é um processo viável para purificação sem o uso de água.

Saleh e colaboradores [SALEH *et al.*, 2010] avaliaram a utilização de membranas para remoção de glicerina do biodiesel. A membrana foi de poliácridamida utilizada na temperatura de 25 °C e pressão de 552 kPa. Gomes [GOMES *et al.*, 2011] também realizou um trabalho para verificar a aplicação de membranas cerâmicas para a remoção de glicerina no biodiesel, as quais apresentaram um diâmetro de poro 0,2 µm empregando pressões de 1,0 - 3,0 bar. Em ambos os trabalhos, as membranas demonstraram ser um processo eficiente para remoção de glicerina.

Diante desta realidade, a alternativa que está sendo estudada neste trabalho é o desenvolvimento de materiais à base de poliuretanos, os quais serão utilizados no processo de purificação do biodiesel, visando a remoção dos contaminantes com a redução e/ou eliminação da água utilizada no processo convencional. Este procedimento poderá diminuir os gastos com as etapas de lavagem e de tratamento da água utilizada, aumentando a viabilidade do processo.

3.2. POLIURETANOS

A história dos poliuretanos (PU) teve início no ano de 1937 na Alemanha, quando Otto Bayer propôs, pela primeira vez, o uso de diisocianatos e dióis para a preparação de macromoléculas [KRICHELDORF *et al.*, 2005; IONESCU, 2005; HOWARD, 2002].

Os poliuretanos representam uma classe de polímeros versáteis, podendo se apresentar na forma de espumas rígidas ou flexíveis, elastômeros, adesivos, tintas ou fibras. Esses polímeros são caracterizados pela presença do grupo uretano (Figura 3) [OH *et al.*, 2011; SARIER *et al.*, 2007; KRICHELDORF *et al.*, 2005].

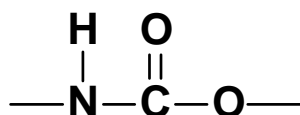


Figura 3 - Grupo uretano.

A principal reação ocorre entre um composto hidroxilado, como por exemplo o poliálcool e um diisocianato formando a ligação uretânica ou uretano. Dependendo da aplicação do produto final, também podem ser usados agentes de cura, reticuladores ou extensores de cadeia, agentes de expansão, catalisadores, aditivos, cargas, etc. Uma reação genérica para a obtenção de poliuretanos está apresentada na Figura 4 [OH *et al.*, 2011; CHATTOPADHYAY *et al.*, 2009; COUTINHO *et al.*, 2002; DONNELLY *et al.*, 1991].

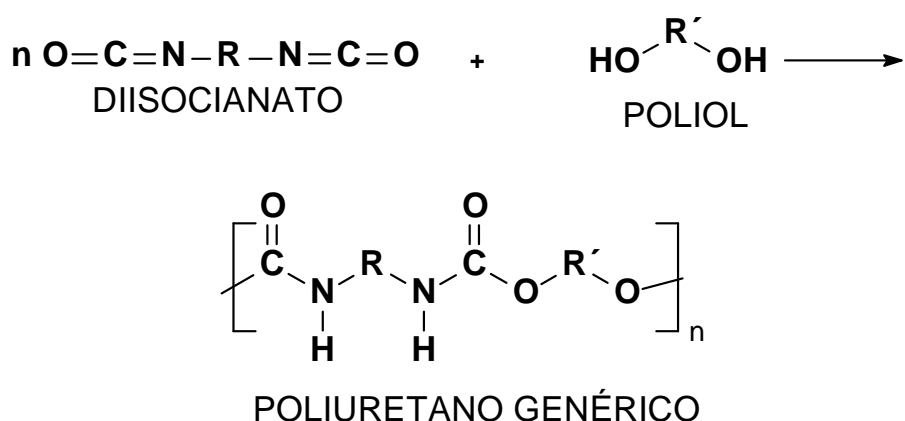


Figura 4 - Representação esquemática de uma reação de obtenção de um poliuretano genérico [CHATTOPADHYAY *et al.*, 2009].

Uma vantagem dos poliuretanos em relação aos outros polímeros é a sua ampla diversidade estrutural, pois é possível obter infinitas variações do produto pela combinação de diferentes tipos de matérias-primas como os polióis, diisocianatos e aditivos, adaptando a estrutura do polímero para a obtenção da propriedade desejada [SULTAN *et al.*, 2012; KRICHELDORF *et al.*, 2005].

Os diisocianatos são caracterizados pela presença de dois grupamentos NCO, os quais apresentam elevada reatividade originada pela sua estrutura eletrônica, que pode ser representada pelas estruturas de ressonância apresentadas na Figura 5 [KRICHELDORF *et al.*, 2005; WIRPSKA 1993]:

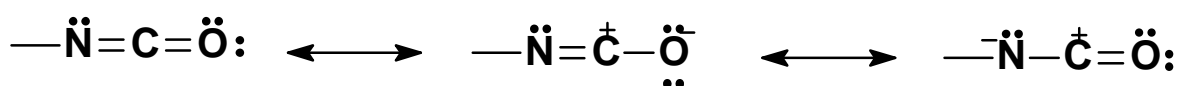
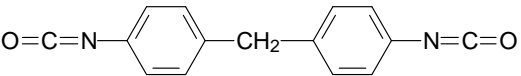
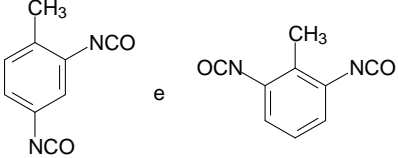
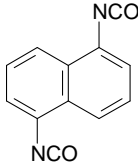
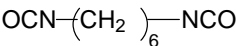
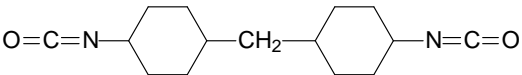


Figura 5 - Estrutura eletrônica do grupo isocianato.

Comercialmente, podem ser encontrados diisocianatos que apresentam grupos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos e policíclicos. Geralmente os aromáticos são mais reativos que os alifáticos [CHATTOPADHYAY *et al.*, 2009; KRICHELDORF *et al.*, 2005; VILLAR, 2004].

Os compostos hidroxilados empregados na síntese vão desde álcoois de baixa massa molar até polímeros sintéticos de massa molar relativamente elevada (oligômeros), como poliéteres, poliésteres, poli-hidrocarbonetos, cuja terminação deve ser de pelo menos dois grupos hidroxila (OH). Compostos de origem natural, tais como os TAGs (óleo de mamona, por exemplo), também podem ser usados, de acordo com a característica esperada para o produto final [CHATTOPADHYAY *et al.*, 2009; VILLAR, 2004; COUTINHO *et al.*, 2002]. Na Tabela I, são apresentados alguns diisocianatos e polióis mais comumente utilizados para fabricação de poliuretanos.

Tabela I - Principais diisocianatos e poliois

DIISOCIANATOS		
	Abreviatura	Fórmula estrutural
Diisocianato de 4, 4'-difenil metano	MDI	
Diisocianato de 2,4- e 2,6 -tolileno	TDI	
Diisocianato de 1,5 - naftaleno	NDI	
Diisocianato de 1,6 - hexametileno	HDI	
Diisocianato de 4, 4' - díciclohexilmetano	HMDI	
POLIOIS		
Poli(etileno) glicol	PEG	$\text{HO} \left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_n \text{OH}$
Poli(propileno) glicol	PPG	$\text{HO} \left[\begin{array}{c} \text{CHCH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \text{OH}$
Poli(óxido de tetrametileno) glicol)	PTMO	$\text{HO} \left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_n \text{OH}$
Poli(iso butileno) glicol	PIB	$\text{HO} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \text{OH}$

Tendo em vista, que neste trabalho, o foco é a síntese e aplicação de espumas de PU, na sequência será apresentada uma breve explanação sobre este segmento.

3.2.1. ESPUMAS DE POLIURETANO

Espumas podem ser definidas como estruturas celulares, formadas pela dispersão de um gás durante o processo de polimerização, podendo ser classificadas em flexíveis, rígidas ou semi-rígidas [LEMOS *et al.*, 2007, KRICHELDORF *et al.*, 2005].

As espumas flexíveis possuem células abertas, permeáveis à passagem de gases e de vapor de água. Apresentam propriedades de absorção acústica e de resistência química à maioria dos solventes orgânicos [KRICHELDORF *et al.*, 2005; VILLAR, 2004; SZYCHER, 1999; WIRPSZA 1993].

Por outro lado, as espumas rígidas possuem uma estrutura com células fechadas (o que torna o material impermeável à água) e coeficiente de condutividade térmica baixo, podendo ser usadas como isolante térmico. Também apresentam boa resistência química à ação de diversas classes de produtos químicos. [KRICHELDORF *et al.*, 2005; VILLAR, 2004; SZYCHER, 1999; WIRPSZA 1993]. A Figura 6 apresenta uma ilustração de células de formato poliédrico, abertas ou fechadas.

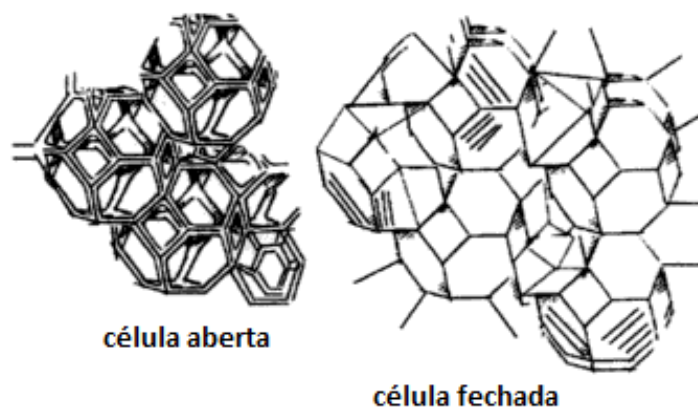


Figura 6 - Representação da célula aberta de formato poliédrico e célula fechada [SZYCHER 1999].

As composições típicas das espumas de poliuretanos contêm:

- diisocianato;
- poliol;
- água;
- catalisador (amina terciária ou metal);
- tensoativo (usualmente silicone);
- agente de expansão.

Cada um dos componentes utilizados na formulação de espuma de PU desempenham funções distintas. O diisocianato e o poliol determinam as propriedades físicas e mecânicas do produto. A água é classificada como agente de expansão primário ou químico, que são substâncias que se decompõe durante a reação de polimerização, gerando pelo menos um produto de decomposição gasoso, expandindo o material, para formar a espuma. O processo de decomposição é geralmente exotérmico e irreversível e é desejável. A Figura 7 ilustra a reação da água com um grupo isocianato [RABELLO 2007; KRICHELDORF *et al.*, 2005; WIRPSZA 1993].

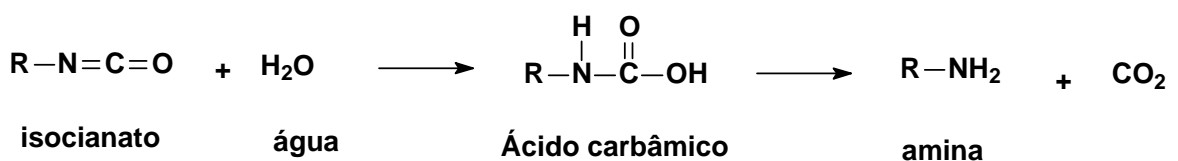


Figura 7 - Reação do isocianato com água.

Além dos agentes de expansão primários, também podem ser utilizados líquidos de baixo ponto de ebulição, que se volatilizam durante a polimerização. Um dos mais utilizados são hidrocarbonetos como pentano (PE 36,1 °C) e ciclopentano (PE 49 °C), e são, por essa razão, chamados de agentes de expansão secundários ou físicos [KRICHELDORF *et al.*, 2005; WIRPSZA 1993].

Os catalisadores à base de amina terciária catalisam as reações do isocianato tanto com a água quanto com o poliál. Enquanto que os catalisadores à base de estanho são empregados para regular a velocidade da reação entre isocianato-poliál. Os tensoativos, geralmente à base de silicone, são utilizados para regularizar o tamanho das células formadas e promover melhor miscibilidade entre os componentes da espumas [KRICHELDORF *et al.*, 2005; WIRPSZA 1993].

Atualmente, as espumas são feitas quase que exclusivamente em um único passo, pelo processo chamado *one shot*. Nesse processo, todos os componentes são misturados simultaneamente e a mistura é então convertida no produto final. As etapas de formação da espuma consistem em primeiramente misturar os reagentes (Figura 8-A) e depois agitar o sistema para a incorporação do ar aos ingredientes líquidos [etapa de nucleação (Figura 8-B)]. O tensoativo estabilizará as bolhas de gás evitando seu rompimento e coalescência, ocorrendo, logo em seguida, o crescimento da espuma (Figura 8-C). Após a saída do agente expensor (Figura 8-D) por evaporação, é iniciado o processo de cura da espuma de poliuretano (Figura 8-E) [FERREIRA, 2006; VILLAR, 2004].

A espuma flexível de PU é um material polimérico que pode ser utilizado para pré-concentração e separação de uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos em diferentes meios. O primeiro trabalho que relata a utilização de espumas como sorventes de diferentes espécies químicas foi publicado no ano de 1970 por Bowen. Este trabalho apontou para a potencialidade e versatilidade das espumas dentro da química de separação, impulsionando a investigação e publicação de inúmeros trabalhos nesta área. A aplicação de espumas como sorvente apresenta algumas vantagens, como por

exemplo: baixo custo e preparação simples, elevada área superficial e estabilidade em meios ácidos e básicos [LEMONS *et al.*, 2007; MOAWED *et al.*, 2006; BRAUN *et al.*, 1978; BOWEN 1970].

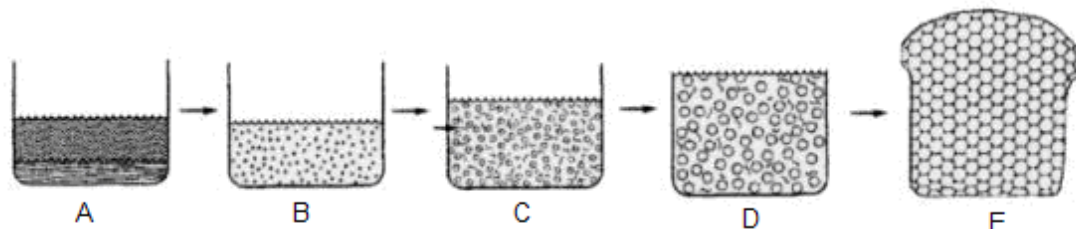


Figura 8 - Etapas de formação da espuma de poliuretano: A) Mistura dos reagentes; B) Agitação do sistema e nucleação; C) Crescimento da espuma; D) Saída do agente expander; E) Processo de cura.

Embora as espumas de PU apresentem bons resultados na separação e concentração de diferentes espécies químicas, a literatura relata a utilização de compostos que possuem grupos OH para modificar as propriedades do poliuretano, tornando a estrutura da espuma de PU mais hidrofílica. Dentre estes podem-se destacar os polissacarídeos, uma vez que estes apresentam um grande número de grupos OH, os quais podem potencializar o uso da espuma para remoção dos contaminantes presentes nos ésteres alquílicos avaliados neste projeto [CRINI, 2005; RIVERA-ARMENTA *et al.*, 2004].

3.2.2. POLIURETANOS E POLISSACARÍDEOS

A utilização de recursos renováveis no preparo de materiais tem crescido nas últimas décadas. Os carboidratos estão entre os mais estudados, particularmente os polissacarídeos como a celulose, a quitina e o amido, pois são matérias-primas abundantemente disponíveis, biodegradáveis, baratas e biocompatíveis [DA ROZ *et al.*, 2009].

Os polissacarídeos representam uma matéria-prima atrativa para a preparação de adsorventes poliméricos, uma vez que podem se associar por interações químicas e/ou físicas com uma grande variedade de moléculas. Sua capacidade de sorção é atribuída, principalmente, à elevada hidrofiliabilidade do polímero devido à presença de grupos hidroxila nas unidades repetitivas de glucose [KLIMAVICIUTE *et al.*, 2007; CRINI 2005].

Existe uma variedade de polissacarídeos com características e aplicações particulares. Destes, o amido, o amido catiônico, a maltodextrina e os alginatos serão discutidos com mais detalhes, considerando o uso destes na produção de poliuretano com vistas à aplicação requerida neste projeto.

O amido é um polissacarídeo natural, constituído basicamente pelos polímeros de α -D-glucose denominados amilose e amilopectina. A amilose é composta por cadeias de D-glucose ligadas por ligações glicosídicas do tipo α -(1 \rightarrow 4), originando uma cadeia linear. A amilopectina, por sua vez, possui estrutura semelhante, no entanto, apresenta cadeia ramificada devido à ocorrência de ligações α -(1 \rightarrow 6) em intervalos a cada 20 - 25 unidades de glucose. A Figura 9 apresenta a estrutura química desses polímeros [MURKERJEA *et al.*, 2009; TESTER *et al.*, 2004].

Este polissacarídeo é obtido de fontes renováveis, sendo biossintetizado pelas plantas na forma de grânulos. Pode ser encontrado nas raízes, nos tubérculos e nas sementes dos vegetais. Milho, batata, trigo e arroz são fontes comerciais importantes de amido [SOUZA *et al.*, 2000; SOLOMONS, 2002].

O alto grau de orientação das moléculas no grânulo dá origem, sob luz polarizada, ao fenômeno chamado de birrefringência, o que indica certo grau de organização molecular. A parte linear das moléculas de amilopectina forma estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila, que dão origem às regiões cristalinas dos grânulos. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina (Figura 10) [MARCON *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2000].

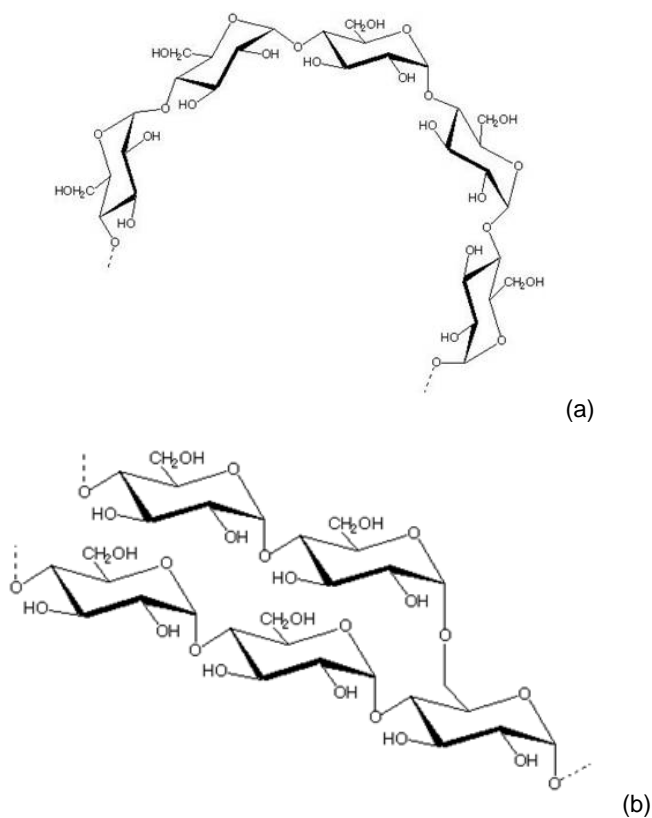


Figura 9 - Estrutura química parcial da (a) amilose e (b) amilopectina [CORRADINI *et al.*, 2005].

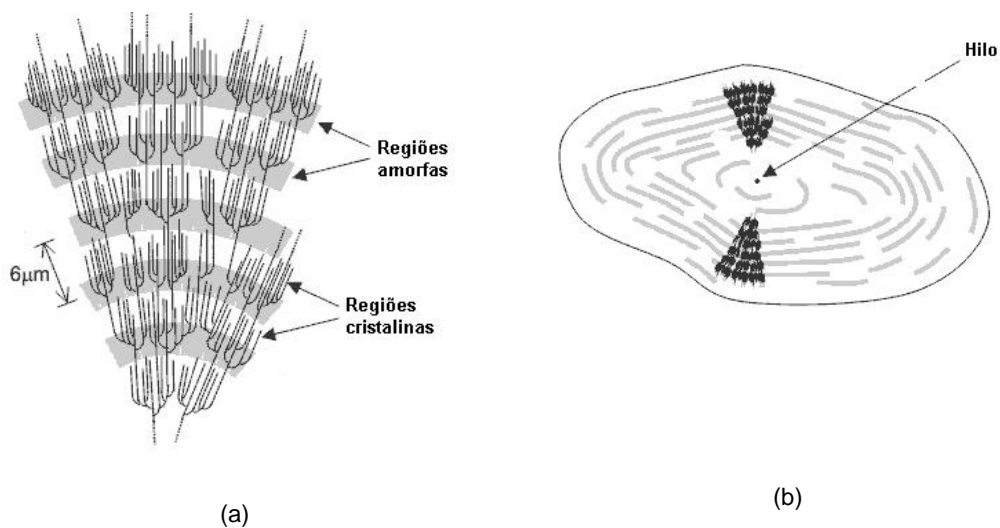


Figura 10 - Estrutura da amilopectina (a) formando regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido e (b) modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro do hilo [DENARDIN *et al.*, 2009].

O amido modificado foi desenvolvido com objetivo de superar as limitações do amido natural e, dessa maneira, aumentar a utilidade deste em aplicações industriais. As alterações nas propriedades tecnológicas do amido podem ser obtidas por processos físicos tais como tratamento térmico, exposição às radiações ou por processos químicos nos quais empregam-se reagentes específicos que alteram a estrutura das macromoléculas [SILVA *et al.*, 2006].

O amido catiônico apresenta grupos que possuem cargas positivas, como por exemplo o grupo amônio, dentre outros. Os que possuem grau de substituição entre 0,2-0,9 são de interesse crescente, por apresentarem propriedades promissoras para substituir os flocculantes sintéticos ou sorventes em várias aplicações, como no tratamento de água, na indústria de papel e celulose, dentre outros, sendo competitivo com estes produtos, apesar de ser necessário utilizar uma maior quantidade do amido catiônico do que um produto sintético para uma mesma aplicação [WEI *et al.*, 2008; PAL *et al.*, 2005; XING *et al.*, 2006].

Maltodextrinas são estruturas de amido hidrolisadas que consistem de malto-oligossacarídeos com dextrose equivalente (DE) inferior a 20. Por ser um produto derivado da hidrólise do amido, são consideradas como polímeros de D-glucose, que contém, principalmente, cadeias ligadas através de ligações do tipo α -(1 \rightarrow 4) (Figura 11). O termo dextrose equivalente (DE) é utilizado para descrever o grau de hidrólise do amido [CHRONAKIS *et al.*, 1998; MOLLAN Jr *et al.*, 1995].

Este oligossacarídeo está disponível comercialmente na forma de um pó branco ou, principalmente, em soluções aquosas concentradas. Ao contrário do amido natural, as maltodextrinas são solúveis em água fria [LANGRISH *et al.*, 2007; CHRONAKIS *et al.*, 1998; KENNEDY *et al.*, 1995].

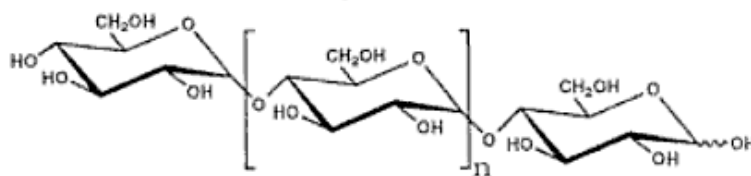


Figura 11 - Representação esquemática parcial da estrutura da maltodextrina [KENNEDY *et al.*, 1995].

O alginato de sódio é um polímero extraído de algas marinhas marrons (*Phaeophyceae*), constituído por várias unidades de sais dos ácidos β -D-manurônico (M) e α -L-gulurônico (G), unidas por ligações glicosídicas do tipo 1 \rightarrow 4 (Figura 12 a). Apresenta cadeias lineares solúveis em meio aquoso, sendo que sua composição química e a seqüência de G e M variam amplamente entre as espécies e as diferentes partes das algas, além da época do ano em que foi colhida [DRAGET *et al.*, 2011; SOUZA *et al.*, 2008; BAJPAI *et al.*, 2004].

Quando blocos dos resíduos de ácido de α -L-gulurônico interagem ionicamente com íons metálicos bivalentes (geralmente Ca^{2+}) ocorre a formação de uma rede tridimensional gelatinosa, insolúvel em água, que é usualmente descrita como modelo da “caixa de ovo” (Figura 12 b) [DRAGET *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2011; BAJPAI *et al.*, 2004].

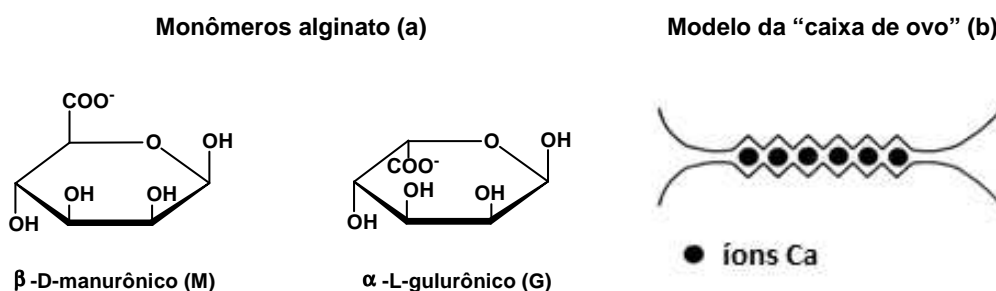


Figura 12 – Característica estrutural das unidades que constituem o alginato (a) e o modelo da “caixa de ovo” (b) [DRAGET *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2011].

A preparação de adsorventes poliméricos contendo polissacarídeos já vem sendo relatada em alguns trabalhos da literatura sendo que um dos métodos aplicados para a sua obtenção é a formação de ligações cruzadas entre os grupos hidroxila presentes nos carboidratos com um agente de reticulação resultando em um polímero insolúvel. Os agentes de reticulação podem ser bi ou polifuncionais e, dentre eles, pode-se citar: epícloridrina, glutaraldeído, ácidos dicarboxílicos, anidrido maleico e diisocianatos [MOHAMED *et al.*, 2010; CRINI, 2005].

A modificação de polissacarídeos oferece grandes oportunidades. Através de reações químicas, em particular reações de obtenção de polímeros graftizados ou com ligações cruzadas, podem ser obtidas estruturas macromoleculares interessantes como gel, redes de hidrogéis, resinas poliméricas, membranas, fibras dentre outras [CRINI, 2005].

Da Róz [DA RÓZ *et al.*, 2009] e colaboradores realizaram um estudo descrevendo a preparação e a caracterização de um polímero de amido reticulado com diisocianato. As análises por espectroscopia na região do infravermelho (IVTF) confirmaram a ocorrência da reação pela presença da banda de carbonila uretânica (1710 cm^{-1}). Os testes de solubilidade e de inchamento também demonstraram uma estrutura com reticulação. Nos difratogramas de raios X foi observado que o produto formado apresentou caráter amorfo, em contraste com o observado para o amido nativo, que apresentou cristalinidade padrão A, demonstrando a perda da organização macromolecular, decorrente da formação das ligações cruzadas.

Outro trabalho que também relata a conversão de polissacarídeos em poliuretano foi o desenvolvido por Barikani e colaboradores [BARIKANI *et al.*, 2007], no qual o amido de milho foi reagido com um pré-polímero de uretano. Nas análises no IVTF foi verificada a presença da carbonila uretânica e os espectros de RMN de ^1H revelaram sinais que indicaram a formação da ligação uretânica entre amido e o diisocianato utilizado. Mohamed [MOHAMED *et al.*, 2011] preparou PU com diferentes tipos de diisocianatos com a beta-

ciclodextrina (BCD) e as caracterizações evidenciaram a formação da ligação uretânica.

Sone e colaboradores [SONE *et al.*, 2009] prepararam uma espuma com alginato de sódio, utilizando um pré-polímero de PU, obtendo uma espuma flexível e hidrofílica. Kwon [KWON *et al.*, 2006, 2002] também preparou espumas de PU, utilizando o amido ou alginato de sódio, como partes do poliol.

Na literatura também podem ser encontrados outros trabalhos que relatam a incorporação de polissacarídeos em poliuretanos. Dentre estes, pode-se citar o trabalho desenvolvido por Alfani e colaboradores [ALFANI *et al.*, 1998] que sintetizaram uma espuma de poliuretano reagindo o amido natural, policaprolactona de funcionalidade 3 e um diisocianato alifático. As análises por CED e ATG evidenciaram que o amido reagiu com o diisocianato, já que foi observado um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) e um decréscimo na estabilidade térmica do material nas formulações com amido.

Rivera-Armenta [RIVERA-ARMENTA *et al.*, 2004] descreveram um estudo similar, porém, neste caso, as espumas foram sintetizadas com vários derivados de celulose. Os derivados com melhor compatibilidade com o poliol foram os que mostraram melhores resultados em relação à incorporação nas espumas. As análises por IVTF e ressonância magnética (RMN) de ^{13}C no estado sólido mostraram sinais característicos dos derivados da celulose e do poliuretano. Os resultados de calorimetria exploratória diferencial (CED) mostraram temperaturas de transição vítrea (T_g) superiores para formulações com os derivados da celulose, o que sugere maior reticulação.

Diante do exposto, a utilização de carboidratos para a síntese de PUs mostra-se como uma alternativa viável para a obtenção de um polímero com estrutura hidrofílica. Neste trabalho, foram estudadas estratégias para a síntese de poliuretanos com carboidratos. Os materiais obtidos foram avaliados na purificação do biodiesel com o objetivo de diminuir os índices de sabão e de acidez.

3.3. BAUXITA

A bauxita é uma matéria-prima heterogênea, composta principalmente de um ou mais tipos de hidróxidos de alumínio. Os principais constituintes deste material são a gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), a boehmita ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) e o diásporo ($\alpha\text{-AlO(OH)}$), sendo que as proporções entre as 3 formas variam dependendo da localização geográfica do minério. Também são encontradas na bauxita impurezas como sílica, óxido de ferro e aluminosilicatos [JONES *et al.*, 2010; KLOPROGGE *et al.*, 2002].

A gibbsita é o principal componente de bauxitas de clima subtropical, sendo encontrada principalmente no Brasil, Jamaica, Austrália, Guiné, Guiana, Suriname e Índia. As bauxitas ricas em boehmita são encontradas em depósitos europeus e, as ricas em diásporo, na China [KLOPROGGE *et al.*, 2002; CONSTANTINO *et al.*, 2002].

Dentre os trabalhos encontrados na literatura sobre a preparação de poliuretanos com cargas inorgânicas, pode-se citar como por exemplo, o desenvolvido por Jang [JANG *et al.*, 2008], no qual foram preparadas espumas de PU com hidroxiapatita nas proporções de 20 e 50 % (m/m). Neste trabalho, foi avaliada a capacidade desses compósitos na remoção de íons Pb^{2+} em soluções aquosas.

Outro trabalho dentro deste mesmo enfoque foi o desenvolvido por Lv [LV *et al.*, 2011], em que foram preparados compósitos de PU com a zeólita 13X. Foi observado que a adição da carga melhorou as propriedades mecânicas do PU e a termogravimetria (ATG) revelou temperatura de decomposição superior para o compósito PU/zeólita. A análise dinâmico-mecânica (DMA) demonstrou um abaixamento na temperatura de transição vítrea (T_g) associando esse efeito a uma melhor separação de fases.

A bauxita já foi utilizada como material adsorvente [LUZ *et al.*, 2005], para o tratamento *in situ* e regeneração de óleo mineral isolante, adsorvendo todos os compostos polares presentes no óleo. Assim, observa-se que a preparação

de espumas de PU com a bauxita, é uma proposta promissora, uma vez que esta apresenta propriedades para adsorção de compostos polares. Portanto, neste trabalho, foram preparadas espumas de PU/bauxita em várias proporções e avaliada a capacidade deste material na purificação do biodiesel.

A utilização de espumas de poliuretano para sorção de diferentes espécies químicas apresenta viabilidade de aplicação, não existindo relatos na literatura sobre a sua preparação utilizando os carboidratos maltodextrina, alginato de sódio e alginato de cálcio pelos métodos de síntese propostos. Outra parte inovadora deste trabalho é a preparação e aplicação das espumas com bauxita, bem como a síntese dos polímeros uretânicos em solução. Este fato justifica o estudo destes sistemas além de uma possível aplicação no processo de purificação de biodiesel.

4. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados 3 tipos de materiais: o sistema 1 consistiu em espumas de poliuretano sintetizadas com os carboidratos maltodextrina, alginato de sódio e alginato de cálcio, tendo sido aplicados dois métodos de síntese: o primeiro via pré-polímero e o segundo “one-shot” e dois tipos de polióis (PPG ou PEG); o sistema 2 correspondeu às espumas de poliuretano preparadas com bauxita em várias proporções e o sistema 3 diz respeito aos polímeros uretânicos preparados em solução e utilizando o diisocianato de 2,4 e 2,6 tolueno (TDI) com os carboidratos amido nativo, amido catiônico e maltodextrina. Posteriormente, foi feita a preparação e caracterização dos ésteres metílicos e por fim a aplicação dos poliuretanos na purificação dos ésteres metílicos obtidos. Na seqüência, são descritos os materiais e métodos para os 3 sistemas, de acordo com o esquema da Figura 13, elaborado para uma melhor visualização das etapas deste trabalho.

4.1. Reagentes

A maltodextrina (MOR REX[®] 1920 DE 18,1), o amido de milho (AMIDEX[®] 3001) e o amido catiônico (FOXHEAD[®] 5804 GS 0,4) foram cedidos pela Corn Products LTDA e o alginato de sódio foi proveniente da Vetec. Dentre os outros reagentes utilizados destacam-se: álcool metílico, bauxita, ciclopentano (Vetec), cloreto de cálcio (Vetec), diisocianato de 2,4 e 2,6 tolueno – TDI, diisocianato de 4, 4'-difenil metano – MDI, glicerina (Synth), hidróxido de sódio (Vetec), octanoato de estanho, óleo de milho, poli(etileno) glicol – PEG (MM 1500), poli(propileno) glicol – PPG (MM 1000), silicone e trietileno diamina.

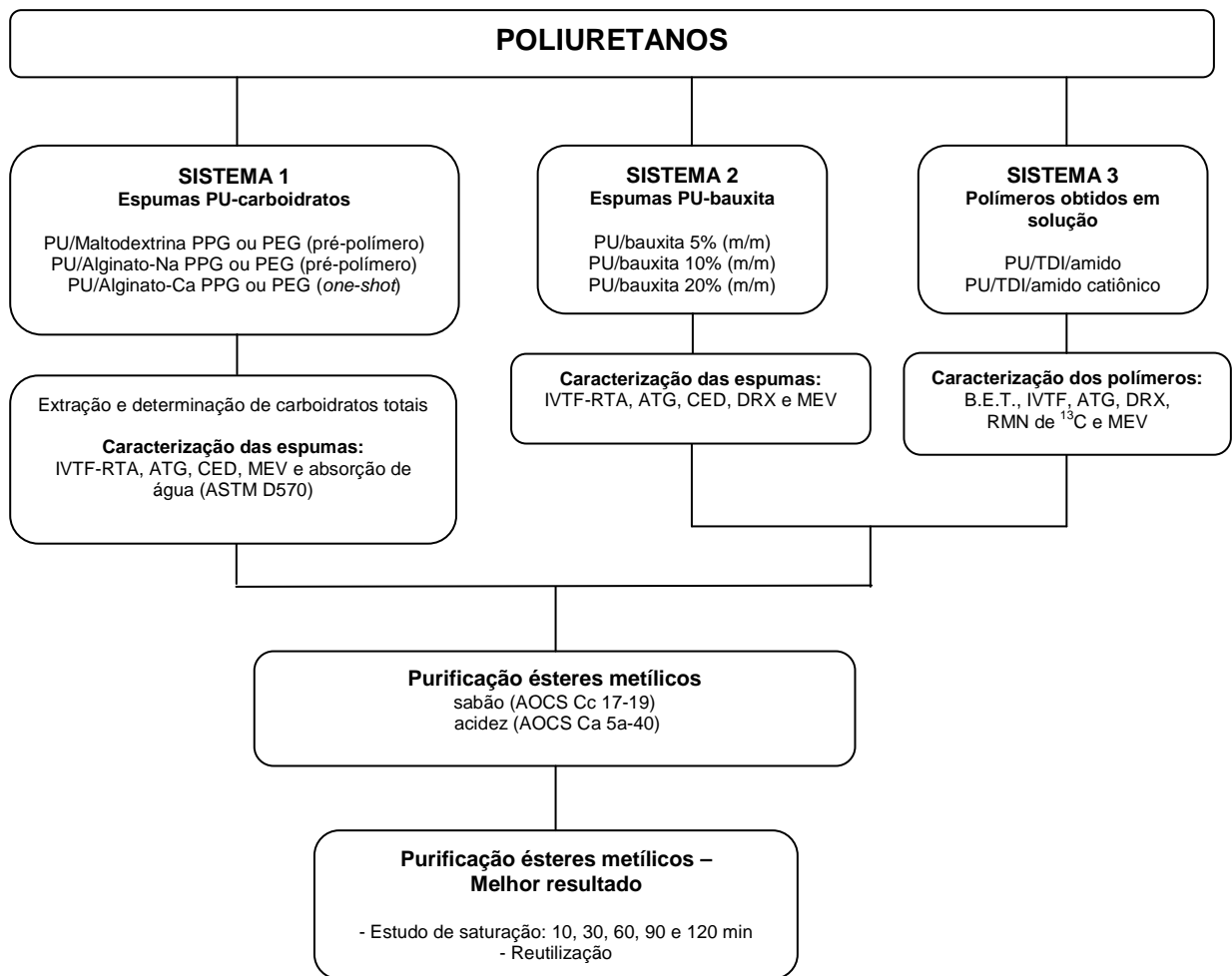


Figura 13 - Esquema da apresentação da metodologia e dos resultados do trabalho.

4.2. Métodos

4.2.1. SISTEMA 1 – ESPUMAS DE PU-CARBOIDRATOS

4.2.1.1. Síntese da espuma via-pré-polímero

As espumas com maltodextrina e alginato de sódio foram sintetizadas pelo método do pré-polímero [SONE *et al.*, 2009]. Inicialmente o polioli

(poli(propileno) glicol - PPG ou poli(etileno) glicol - PEG 5,00 g) e o diisocianato (diisocianato de difenil metano - MDI 2,5 ou 4,0 g) foram misturados em recipiente adequado e mantidos sob agitação à temperatura ambiente por 2 h (para o PPG) e 1 h (para o PEG) para formação do pré-polímero. Posteriormente, foram acrescentados o tensoativo (0,13 g silicone), o agente de ligação cruzada (0,45 g glicerina), o alginato de sódio ou a maltodextrina (0,50 g) e o agente de expansão primário (0,5 - 1,0 mL água). O sistema foi homogeneizado e, finalmente, foi adicionado o agente de expansão secundário (1,1 mL ciclopentano), e os catalisadores (octanoato de estanho 0,03 g e a trietileno diamina 0,03 g). O sistema foi agitado vigorosamente por alguns segundos, até o início do crescimento da espuma. O tempo de cura foi de 24 h. Foram preparadas, também, espumas sem adição dos carboidratos utilizando o mesmo procedimento, as quais foram designadas espumas controle.

4.2.1.2. Síntese da espuma “one-shot”

O procedimento empregado para sintetizar as espumas de poliuretano com alginato de cálcio foi o “one-shot” [ZECK, 2004; GOMES, 2006]. Paralelamente, foram preparadas espumas controle, sem o carboidrato. Os seguintes reagentes foram adicionados em um frasco de polipropileno: polioli (PPG ou PEG 5,00 g), agente de ligação cruzada (0,45 g glicerina), tensoativo (0,13 g silicone), agentes de expansão (1,1 mL ciclopentano), diisocianato (2,5 ou 4,0 g MDI), alginato de sódio (0,50 g) e, por último, o catalisador (0,03 g octanoato de estanho). A mistura foi mantida sob agitação manual constante, até o aumento da viscosidade e posterior expansão da espuma. O tempo de cura foi de 24 h.

Após a cura, os materiais foram cortados em discos com 1 cm de espessura e 6 cm de diâmetro e imersos em 200 mL de uma solução de CaCl_2 0,1 mol.L⁻¹, permanecendo em contato por 24 h a temperatura ambiente, sob repouso, para reticulação do alginato, formando a rede alginato-cálcio, que é

insolúvel em água. Depois desse período, as espumas foram lavadas com água destilada e secas em estufa a 65 °C por 24 h [TRAVINSKAYA *et al.*, 2006].

4.2.1.3. Extração e determinação de carboidratos totais

As espumas de PU (controle e funcionalizadas) foram trituradas e transferidas para um balão de 500 mL e a elas, foi adicionada água destilada. O sistema foi aquecido à temperatura de ebulição da água e mantido sob refluxo por 3 h. Os carboidratos extraídos foram quantificados pelo método fenol-sulfúrico descrito por DUBOIS [DUBOIS *et al.*, 1956].

Para quantificação dos carboidratos presentes nas águas de extração, primeiramente foram adicionados, em um tubo de ensaio, 1 mL da água de extração, 500 µL de uma solução aquosa de fenol 5 % (m/m) e 2,5 mL de ácido sulfúrico concentrado, o sistema foi mantido sob repouso por 10 min, agitado e mantido sob repouso por mais 30 min. Passado esse período, as amostras foram analisadas por UV/Vis.

As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro UV/Vis Shimadzu UV-2401 PC empregando o comprimento de onda 490 nm, sendo que a maltodextrina ou o alginato de sódio foram utilizados como padrão de referência. A faixa de sensibilidade do método foi de 0 - 50 µg.mL⁻¹ e a linearidade para ambos os carboidratos foi $r > 0,99$.

4.2.2. SISTEMA 2 – ESPUMAS DE PU-BAUXITA

As espumas de PU com a bauxita foram preparadas pelo método “one-shot” nas proporções 5, 10 e 20 % da carga inorgânica em relação à massa de polioliol PPG (MM~1000). Para a preparação deste material, primeiramente a bauxita foi triturada em almofariz com auxílio de um pistilo e posteriormente peneirada em uma peneira de malha 100 mesh, não sendo

aplicado nenhum tratamento à bauxita. Então foram preparadas as espumas. Para tanto, foram adicionados, em um frasco de polipropileno: polioli (PPG 5,00 g), agente de ligação cruzada (0,45 g glicerina), tensoativo (0,13 g silicone), agente de expansão (1,1 mL ciclopentano), diisocianato (2,5 g MDI), bauxita (0,25 - 1,00 g) e, por último, o catalisador (0,03 g octanoato de estanho). A mistura foi mantida sob agitação manual constante, até o aumento da viscosidade e posterior expansão da espuma. O tempo de cura foi de 24 h. Neste sistema, também foi preparado uma espuma controle segundo procedimento descrito no item 4.2.1.2.

4.2.3. SISTEMA 3 – POLÍMEROS URETÂNICOS OBTIDOS EM SOLUÇÃO

Os carboidratos amido, amido catiônico e maltodextrina, foram previamente secos em estufa à vácuo a 80 °C por 24 h antes do uso. Os polímeros foram preparados de acordo com o método descrito por Ozmen e Barikani [OZMEN *et al.*, 2007; BARIKANI *et al.*, 2007]: em um balão de 250 mL, o amido ou o amido catiônico ou a maltodextrina (2 g) foram dissolvidos em dimetilsulfóxido DMSO (40 mL). O sistema foi aquecido a 55 °C, sob agitação magnética e mantido sob refluxo por 36 h até completa solubilização. Em seguida, foram adicionados lentamente, sob agitação, 1,14 g (6,54 mmol) de TDI e 0,03 g do catalisador octanoato de estanho. A mistura de reação foi aquecida a 70 °C, mantida sob agitação magnética por 4 h. Após esse período, o polímero foi precipitado em metanol, filtrado e lavado com acetona e água destilada. O material obtido foi seco em estufa a vácuo (80 °C; 24 h).

4.2.4. OBTENÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS

A transesterificação metílica do óleo de milho foi realizada segundo um procedimento geral, já descrito na literatura [MA *et al.*, 1999]. A razão molar óleo de milho:metanol utilizada foi 1:6, e o teor de hidróxido de sódio foi de 0,5 % (m/m). Em um balão de 1 L, foi adicionado o óleo de milho e o sistema foi aquecido a 40 °C. Separadamente, o hidróxido de sódio foi solubilizado em metanol e essa mistura foi adicionada ao óleo. O tempo de reação foi de 1 h a 40 °C, sob agitação magnética constante. Após o término da reação, o excesso de metanol foi retirado através de destilação sob pressão reduzida e o sistema foi mantido sob repouso por um tempo de 24 h para a separação de fases. A fase rica em glicerina foi descartada e a fase rica em ésteres metílicos foi armazenada à temperatura ambiente e ao abrigo da luz, para posterior caracterização e uso.

4.3. Caracterização dos materiais

4.3.1. SISTEMA 1 – ESPUMAS PU-CARBOIDRATOS

4.3.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – refletância total atenuada (IVTF-RTA)

As espumas foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho utilizando a técnica de refletância total atenuada (IVTF-RTA) em um espectrômetro Vertex 70 (Bruker), empregando uma faixa espectral de 4000 - 600 cm^{-1} com 16 varreduras por minuto e resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.1.2. Análise dos componentes principais (PCA)

A análise multivariada foi realizada em ambiente Matlab v.6.5[®], utilizando programa PLS-toolbox 1.5. Os dados foram pré-processados por alisamento e *mean centering*. Foi construída uma matriz de dados de dimensão 8 x 726, que corresponde aos espectros de IVTF-RTA das espumas controle e das espumas com os carboidratos.

4.3.1.3. Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento NETZSCH TG-209, com porta amostra de alumina e atmosfera oxidante (ar sintético) com fluxo de 100 mL.min⁻¹. A temperatura inicial foi de 20 °C e a final foi de 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Esta análise foi realizada no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC/PR).

4.3.1.4. Calorimetria exploratória diferencial (CED)

As análises por calorimetria exploratória diferencial (CED) foram realizadas em um equipamento Netzsch DSC 200 F3 Maia em cápsulas de alumínio e fluxo de nitrogênio de 50 mL.min⁻¹. A faixa de temperatura utilizada foi de -100 °C até 80 °C e as taxas de aquecimento e resfriamento foram de 10 °C.min⁻¹. Para cada amostra foram realizadas duas varreduras.

4.3.1.5. Teste de absorção em água

Os testes de absorção em água foram realizados segundo a norma ASTM D570. As espumas foram cortadas em cubos de (1 x 1 x 1) cm, pesadas, imersas em água destilada à temperatura ambiente e novamente pesadas em

balança analítica com precisão de 0,1 mg por tempos de 2, 24, 168 e 336 h. A porcentagem de aumento de massa (S) foi calculada segundo a Equação (1), em que W_0 corresponde à massa da espuma seca e, W_t , à massa da espuma no tempo t, após a imersão na água. Experimentos em quintuplicata foram realizados para cada formulação e o excesso de água, presente nas espumas foi removido com papel de filtro.

$$\%S = (W_t - W_0 / W_0) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

4.3.1.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para um melhor detalhamento da estrutura celular das espumas. Com o auxílio de uma fita dupla face, as espumas foram colocadas sobre um suporte metálico. Em seguida, foram submetidas à metalização com pó de ouro no equipamento Balzers Union FL 9496 (SCD 030) à pressão de 0,1 mbar. Para visualização das amostras foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura modelo FEI PHENON. As análises de MEV foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

4.3.2. SISTEMA 2 – ESPUMAS DE PU-BAUXITA

4.3.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier-refletância total atenuada (IVTF-RTA)

As espumas de PU controle e com a bauxita (5 - 20 %) foram caracterizados no IVTF-RTA, sendo que a metodologia utilizada foi a mesma já descrita no item 4.3.1.1.

4.3.2.2. Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000, empregando scan de $2^{\circ}.\text{min}^{-1}$ e ângulo 2θ de 5° a 60° , radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), corrente de 40 mA e voltagem de 30 kV. As análises foram realizadas no departamento de química da UFPR.

4.3.2.3. Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi aplicada à espuma PU controle e com bauxita 20 %, e a metodologia conduzida já foi descrita no item 4.3.1.2.

4.3.2.4. Calorimetria exploratória diferencial (CED)

A metodologia adotada para as análises por calorimetria exploratória diferencial das amostras de espuma PU controle e com bauxita 20 % foi relatada no item 4.3.1.3.

4.3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV foram aplicadas às espumas controle e com a bauxita 20 %, e o procedimento aplicado já foi descrito no item 4.3.1.5.

4.3.3 SISTEMA 3 – POLÍMEROS URETÂNICOS OBTIDOS EM SOLUÇÃO

4.3.3.1. Área superficial e porosidade

A área superficial e a porosidade dos materiais foram determinadas através de isotermas de adsorção de nitrogênio (N₂) pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), utilizando um equipamento Quanta Chrome. As amostras foram secas em estufa à vácuo por 24 h a 80 °C e, posteriormente, degaseificadas por 2 h e 30 min a 100 °C. Esta análise foi realizada no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC).

4.3.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

As amostras foram caracterizadas por IVTF, utilizando pastilhas de KBr em um equipamento Excalibur Series FTS 3500 GX (Bio-Rad Laboratories), na faixa espectral de 4000 - 400 cm⁻¹ com 32 varreduras por minuto e resolução de 4 cm⁻¹.

4.3.3.3. Análise termogravimétrica (ATG)

A metodologia utilizada para análise termogravimétrica foi a mesma empregada e descrita no item 4.3.1.2.

4.3.3.4. Difratometria de raios X (DRX)

As amostras foram caracterizadas por DRX e metodologia aplicada foi relatada no item 4.3.2.3.

4.3.3.5. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido

Esta análise foi realizada apenas para o polímero obtido em solução com maltodextrina (Sistema 3). O espectro de ressonância magnética nuclear no estado sólido foi obtido em um espectrômetro Bruker AVANCE 400, operando a um campo magnético de 9,4 Tesla, observando o núcleo de ^{13}C na frequência de 100,63 MHz, respectivamente. As amostras foram acondicionadas em rotores de zircônio de 4 mm de diâmetro e giradas no ângulo mágico (MAS, $54,74^\circ$) a velocidades de 5 kHz. Os espectros de RMN-MAS foram obtidos com seqüência de pulsos *cp.av* através de pulsos de excitação com duração de 4,0 μs , tempo de aquisição de 0,04 s, intervalo de relaxação de 5,0 s, janela espectral de ~ 254 ppm e acúmulo de 10k transientes.

4.4. Caracterização dos ésteres metílicos

4.4.1. Ressonância magnética de ^1H e ^{13}C quantitativo

A caracterização dos ésteres foi determinada por ressonância magnética nuclear quantitativa. Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram adquiridos acumulando-se 300 scans, utilizando pulsos de excitação de 80° , e tempo de relaxação de 120 segundos e com desacoplamento de hidrogênios somente durante a aquisição, ou seja, sem intensificação dos sinais por efeito nuclear Overhauser. Para isso as amostras foram solubilizadas em CDCl_3 , contendo 0,1 % TMS. A conversão do triacilglicerídeo em éster foi monitorada através dos sinais referentes às carbonilas do triacilglicerídeo (δ 173 e 172 ppm) em uma única carbonila do éster em δ 174 ppm.

4.4.2. Determinação do teor de sabão

O procedimento utilizado para a determinação da concentração de sabão nas amostras de ésteres metílicos foi baseado na norma AOCS (*American Oil Chemists' Society*) Cc 17-19 com algumas modificações, citadas a seguir. Foram pesados 4 g de amostra de biodiesel em um erlynmeyer e adicionados 5 mL de uma solução constituída por 100 mL de acetona, 2 mL de água e 500 µL do indicador azul de bromofenol 1 % em etanol e 100 µL de água destilada. Após solubilização, a amostra foi titulada com uma solução 0,01 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico (HCl) previamente padronizada, até a mudança de coloração de amarelo para azul. O resultado foi expresso em ppm.

4.4.3. Determinação do índice de acidez

O índice de acidez foi medido segundo a norma AOCS Ca 5a-40 e o resultado foi expresso em mg de hidróxido de potássio (KOH) por grama de amostra. Para o desenvolvimento deste procedimento, uma solução aquosa, previamente padronizada, de 0,01 mol.L⁻¹ de KOH foi utilizada como titulante. Aproximadamente 0,50 g de amostra de biodiesel foi dissolvida em 50 mL de uma solução 1:1 de etanol:tolueno, como titulado. A titulação foi conduzida até o ponto de viragem da solução etanólica de fenolftaleína (3 gotas), quando foi observado uma cor rosada permanente na amostra titulada.

4.5. Estudos de purificação

Os resultados da eficiência dos polímeros no processo de purificação do biodiesel foram expressos em porcentagem de redução dos contaminantes, calculada segundo a Equação 2.

$$\%R = (C_0 - C_f/C_0) \times 100 \quad (\text{equação 2})$$

Sendo que % R corresponde à porcentagem de redução do contaminante, C_0 a concentração do contaminante inicial e C_f a concentração do contaminante final depois da purificação com o polímero.

4.5.1. SISTEMA 1 - Espumas de PU-carboidratos

A avaliação da eficiência das espumas de PU e PU/carboidratos (maltodextrina, alginato de sódio ou alginato de cálcio) na purificação do biodiesel foi monitorada por 2 indicadores: teor de sabão (AOCS Cc 17-19) e índice de acidez (AOCS Ca 5a-40) através de um planejamento fatorial 2^2 , tendo como níveis mínimos (-) e máximos (+) as massas de diisocianato de difenil metano (MDI) 2,5 g e 4,0 g e as porcentagens de carboidrato de 0 % e 10 % em relação a massa de polioliol (Tabela II).

As espumas de PU foram cortadas em cubos de 4 - 5 mm de aresta e colocadas em contato com o biodiesel a temperatura ambiente, sendo mantidas sob repouso por 1 h. Foram utilizados 10 % da massa de espuma em relação à massa de biodiesel [JANG *et al.*, 2008].

Tabela II - Matriz do planejamento 2^2 .

Experimento	Massa de MDI (g)	% Carboidrato (maltodextrina ou alginato de sódio ou alginato de cálcio)
1.	2,5 g (-)	0 (-)
2.	4,0 g (+)	0 (-)
3.	2,5 g (-)	10 (+)
4.	4,0 g (+)	10 (+)

Os experimentos foram realizados em triplicata

4.5.2. SISTEMA 2 - Espumas de PU-bauxita

As espumas de PU/bauxita, nas proporções avaliadas (5 – 20 % em relação a massa de poliol), foram cortadas em cubos de 4 - 5 mm de aresta e colocadas em contato com o biodiesel à temperatura ambiente sendo mantidas sob repouso por 1 h. Foram utilizados 10 % da massa de espuma em relação à massa de biodiesel utilizada [JANG *et al.*, 2008]. Após esse período, foram medidas as porcentagens de redução do teor de sabão (AOCS Cc 17-19) e do índice de acidez (AOCS Ca 5a-40).

4.5.3. SISTEMA 3 - Polímeros obtidos em solução

Na purificação aplicando os polímeros uretânicos obtidos em solução, os polímeros foram usados na forma de pó, tendo sido utilizados 2 % em massa de polímero em relação à massa de biodiesel. O sistema (polímero-biodiesel) foi mantido sob agitação magnética constante por um período de 1 h. Após este tempo, o biodiesel foi filtrado e recuperado para posterior determinação da redução dos contaminantes avaliados (sabão e índice de acidez).

4.6. Estudos de saturação

O estudo de saturação foi aplicado ao melhor resultado de cada sistema. Para tanto, cada material (PU/carboidrato, PU/bauxita e PU/polímeros em solução) foi colocado em contato com o biodiesel por períodos de tempo de 10, 30, 60, 90 e 120 min e foi avaliada a capacidade de redução dos indicadores sabão e índice de acidez.

4.7. Avaliação da viabilidade de reutilização

Na avaliação da reutilização, os materiais uretânicos foram colocados em contato com biodiesel, após uma primeira utilização, por um determinado tempo e avaliadas a porcentagem de redução dos indicadores sabão e índice de acidez. Este processo foi aplicado duas vezes, consecutivas, para os materiais dos sistemas 1 e 2 e apenas uma vez para o sistema 3, não sendo utilizado nenhum processo de limpeza nos polímeros, apenas removendo o excesso de biodiesel, por prensagem, proveniente de um primeiro tratamento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do presente trabalho serão apresentados da seguinte maneira: primeiramente serão abordadas a síntese e caracterização dos materiais dos três sistemas (espumas PU-carboidratos, espumas PU-bauxita e polímeros obtidos em solução), em seguida será apresentada a preparação e caracterização dos ésteres metílicos e por fim a aplicação dos materiais na purificação do biodiesel.

















5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAS

5.1.1. SISTEMA 1 – ESPUMAS PU/CARBOIDRATOS

5.1.1.1. Preparação da espuma padrão

Composições típicas e comerciais de espumas de PU contêm diversos reagentes, tais como diisocianato, poliol, agente de expansão, tensoativo e catalisador, que desempenham funções distintas na formação da espuma. Inicialmente, foi sintetizada uma espuma padrão para definição da proporção ideal entre os reagentes, visando a obtenção de uma espuma flexível com células abertas para, posteriormente, incorporar os carboidratos à sua estrutura. A partir de trabalhos citados na literatura [GOMES, 2006; ZECK, 2004], foram testadas várias formulações a fim de se encontrar uma formulação ideal. Também foi avaliado o efeito do tipo de poliol empregado, ambos do tipo poliéter: o poli(propileno glicol) (PPG MM~1000) ou o poli(etileno glicol) (PEG MM~400). A Tabela III apresenta as composições e as fotos da seção transversal das espumas.

Tabela III - Composições e fotos das espumas com diferentes formulações.

FORMULAÇÃO ESPUMAS PPG			
Formulação PPG.1 PPG (g) 10 MDI (g) 5 Glicerol (g) 1,27 Silicone (g) 0,37 Ciclopentano (mL) 3 Catalisador (g) 0,03 Espuma semi-rígida, com boa distribuição dos poros.		Formulação PPG.2 PPG (mL) 10 PBLH (mL) 2 MDI (mL) 5 Glicerol (g) 1,27 Silicone (g) 0,37 Ciclopentano (mL) 3 Catalisador (g) 0,03 Espuma semi-rígida, com boa distribuição dos poros.	Formulação PPG.3 PPG (g) 15 MDI (g) 7,5 DEG 1 (dietileno glicol) (mL) 0,37 Silicone (g) 1 Ciclopentano (mL) 0,27 Catalisador (g) Espuma rígida, com pouca expansão e células pequenas.
			
Formulação PPG.4 PPG (g) 15 MDI (g) 7,5 DEG 1 (dietileno glicol) (mL) 0,37 Silicone (g) 1 Água (mL) 0,27 Catalisador (g) Espuma flexível com células pequenas.			
Formulação PPG.5 PPG (g) 15 MDI (g) 7,5 DEG 1 (dietileno glicol) (mL) 0,37 Silicone (g) 0,5 Ciclopentano (mL) 0,5 Água (mL) 0,27 Catalisador (g) Espuma semi-rígida, boa expansão, após cura houve retração.		Formulação PPG.6 PPG (g) 15 MDI (g) 7,5 DEG 0,5 (dietileno glicol) (mL) 0,25 Silicone (g) 0,4 Ciclopentano (mL) 0,27 Catalisador (g) Espuma rígida com células pequenas	Formulação PPG.7 PPG (g) 15 MDI (g) 7,5 DEG 1 (dietileno glicol) (mL) 0,37 Silicone (g) 0,5 Água (mL) 0,27 Catalisador (g) Espuma muito flexível, células pequenas e após cura houve retração.
			
			Formulação PPG.8 PPG (g) 15 MDI (g) 5 DEG 1 (dietileno glicol) (mL) 0,25 Silicone (g) 0,2 Ciclopentano (mL) 0,2 Água (mL) 0,27 Catalisador (g) Espuma muito flexível, células pequenas e após cura houve retração.
			
FORMULAÇÃO ESPUMAS PEG			
Formulação PEG.1 PEG (g) 3,75 MDI (g) 2,5 Glicerina (g) 0,45 Silicone (g) 0,13 Ciclopentano (mL) 1,1 Água (mL) X Catalisador (g) 0,06 Espuma muito flexível		Formulação PEG.2 PEG (g) 7,5 MDI (g) 5,0 Glicerina (g) 0,9 Silicone (g) 0,26 Ciclopentano (mL) X Água (mL) 2,1 Catalisador (gotas) 0,12 Espuma flexível, distribuição de tamanho de poros irregular.	Formulação PEG.3 PEG (g) 5,0 MDI (g) 6,25 Glicerina (g) 0,45 Silicone (g) 0,13 Ciclopentano (mL) 1,1 Água (mL) X Catalisador (g) 0,06 Espuma muito rígida
			
			Formulação PEG.4 PEG (g) 4,68 MDI (g) 5,0 Glicerina (g) 0,45 Silicone (g) 0,13 Ciclopentano (mL) 1,1 Água (mL) X Catalisador (g) 0,06 Espuma rígida com células de tamanho irregular
			
Formulação PEG.5 PEG (g) 5,0 MDI (g) 2,5 Glicerina (g) 0,45 Silicone (g) 0,13 Ciclopentano (mL) 1,1 Água (mL) X Catalisador (g) 0,06 Espuma flexível com células de tamanho irregular.		Formulação PEG.6 PEG (g) 5,0 MDI (g) 5,0 Glicerina (g) 0,45 Silicone (g) 0,13 Ciclopentano (mL) 1,1 Água (mL) X Catalisador (g) 0,06 Espuma muito flexível.	Formulação PEG.7 PEG (g) 5,0 MDI (g) 5,0 Glicerina (g) 0,45 Silicone (g) 0,13 Ciclopentano (mL) X Água (mL) 0,3 Catalisador (g) 0,06 Espuma flexível com boa expansão e tamanho de células.
			
			Formulação PEG.8 PEG (g) 5,0 MDI (g) 2,5 Glicerina (g) 0,45 Silicone (g) 0,13 Ciclopentano (mL) X Água (mL) 0,3 Catalisador (g) 0,06 Espuma sem expansão
			

De acordo com a literatura [KWON *et al.*,2007], o PEG apresenta uma maior hidrofilicidade em comparação com PPG, assim, este poliol foi empregado para o preparado das espumas, pois esta característica agrega uma propriedade esperada na aplicação vislumbrada para o material.

Com base na inspeção macroscópica, foi selecionada uma formulação que resultou em uma espuma flexível com homogeneidade na distribuição e no tamanho dos poros, sendo que, para o PPG, a formulação PPG.1 foi determinada como padrão e, para o PEG, foi selecionada a espuma obtida a partir da formulação PEG.7. Estas formulações serviram como base para a preparação das espumas seguintes com os carboidratos maltodextrina, alginato de sódio e alginato de cálcio. A porcentagem destes carboidratos adicionada às formulações foi de 10 % (m/m) em relação ao poliol.

Entretanto, para o poli (etileno glicol) (PEG), a literatura demonstrou que o aumento da massa molar deste poliol, de 600 para 2000, acarretou no aumento da porcentagem de absorção de água do polímero resultante [KWON *et al.*,2007]. Dessa maneira, com o objetivo de aumentar esta característica do PU, foi utilizado o PEG 1500 no lugar do PEG 400, aplicando a mesma formulação já definida.

5.1.1.2. Espumas contendo os carboidratos

Definida uma formulação padrão para cada poliol (PPG 1000 e PEG 1500), foram preparadas as espumas com os carboidratos, sendo adicionado 10 % em massa em relação a massa de poliol utilizada. Além disso, a massa de MDI foi variada em 2,5 g e 4,0 g.

Inicialmente todas as espumas com os carboidratos foram preparadas pelo método “one-shot”. No entanto, após as quantificações das águas de lavagem foi verificado que, em média, aproximadamente 70 % da massa de carboidrato eram removidas. Sone e colaboradores [SONE *et al.*, 2009]

preparam espumas de PU com alginato de sódio, utilizando um pré-polímero de PU e, naquele trabalho, foi obtida uma espuma flexível e hidrofílica.

Segundo o indicado na metodologia proposta por Sone [SONE *et al.*, 2009], e com o objetivo de obter uma espuma de PU com os carboidratos imobilizados, foi preparado previamente um pré-polímero de PPG/MDI ou PEG/MDI. Este foi elaborado de tal forma que os grupos de NCO ficassem livres, os quais iriam reagir com grupos OH dos carboidratos (maltodextrina ou alginato de sódio) permitindo que estes ficassem ligados à estrutura do poliuretano. A Figura 14 apresenta uma proposta para a estrutura do polímero formado

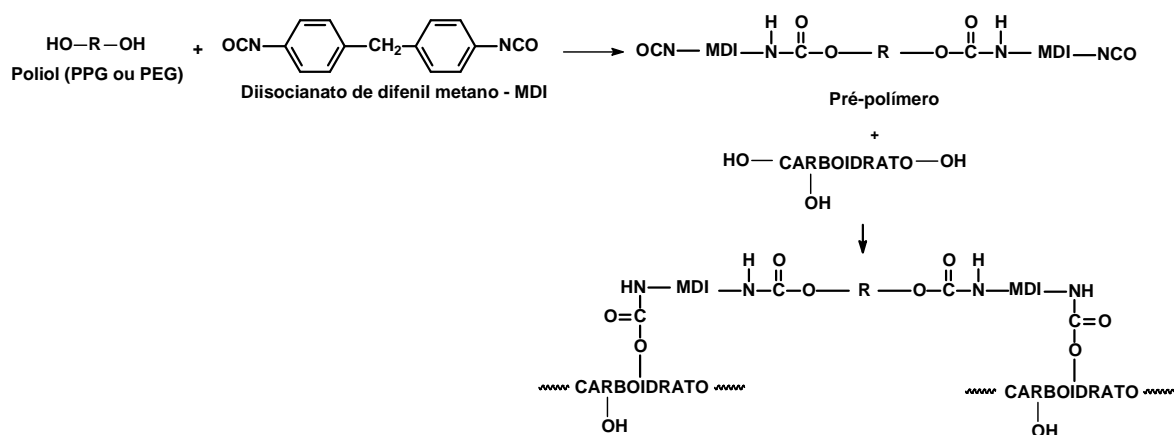


Figura 14 - Representação esquemática da preparação das espumas de PU pelo método do pré-polímero.

As espumas com alginato de cálcio foram preparadas pelo método *one-shot*. Após a cura, as espumas foram colocadas em contato com uma solução de CaCl_2 para que ocorresse a reticulação do alginato *in situ* com a formação da rede alginato-cálcio, que é insolúvel em água [BAJPAI *et al.*, 2004]. A Figura 15 apresenta uma proposta da formação da rede alginato-Ca.

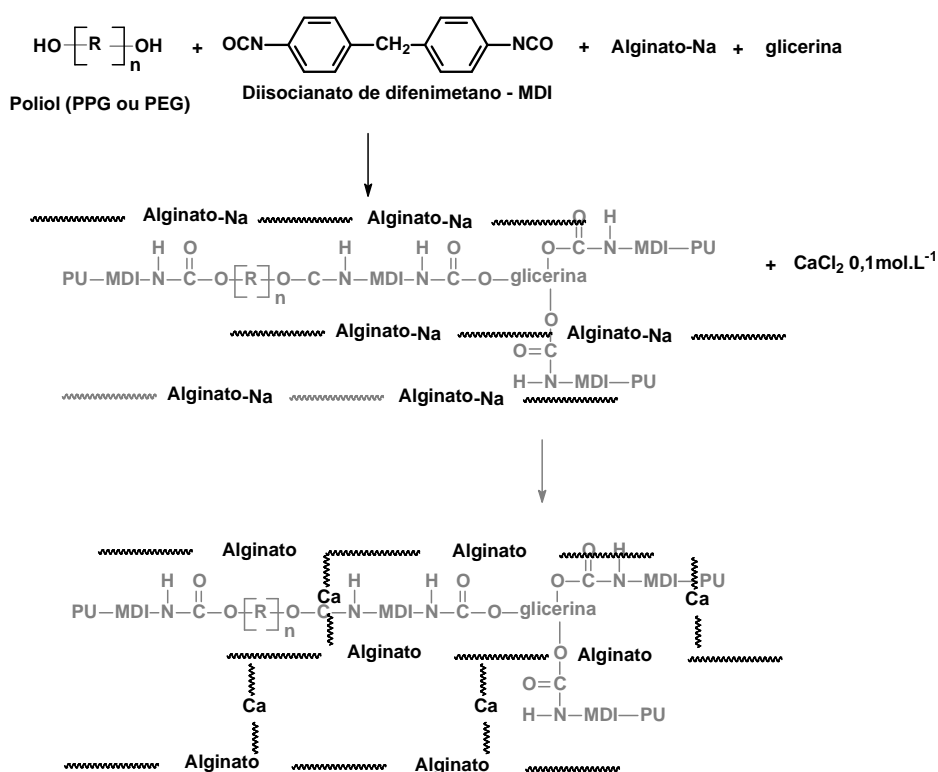
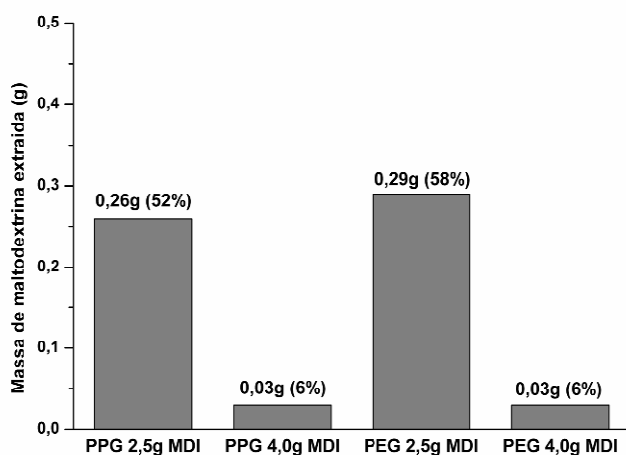


Figura 15 - Representação esquemática da preparação das espumas de PU pelo método “one-shot”.

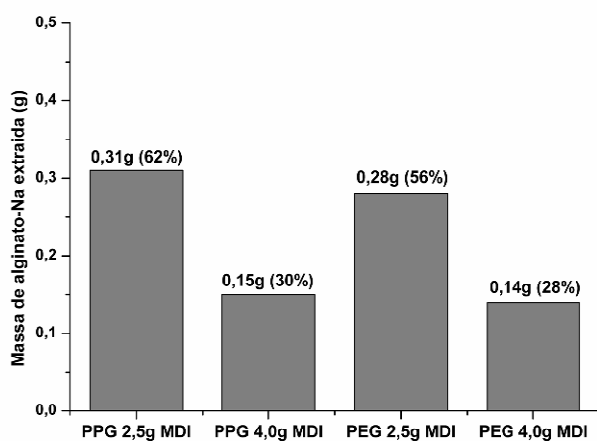
5.1.1.3. Extração dos carboidratos

Para verificar se os carboidratos adicionados às espumas de PU poderiam ser removidos da estrutura, foram realizados procedimentos de extração com água e posterior quantificação dos carboidratos totais pelo método fenol-sulfúrico [DUBOIS *et al.*,1956]. Os resultados estão apresentados nos gráficos da Figura 16.

MALTODEXTRINA



ALGINATO DE SÓDIO



ALGINATO DE CÁLCIO

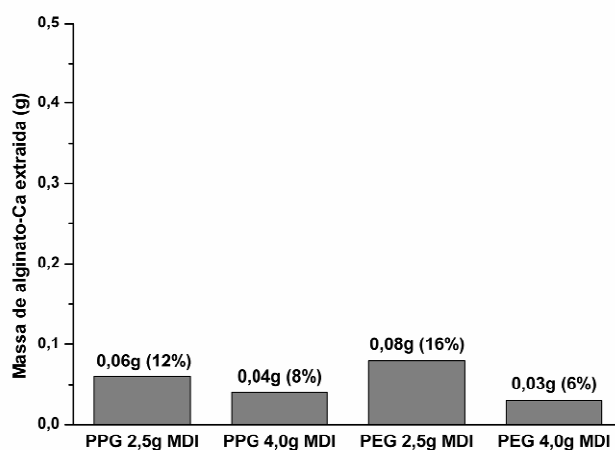


Figura 16 - Resultados das quantificações dos carboidratos totais do material removido por extração aquosa das espumas com maltodextrina, alginato de sódio ou alginato de cálcio. Massa inicial de carboidrato 0,5 g.

Observando os resultados apresentados na Figura 16, foi verificado que, para as espumas de maltodextrina com 2,5 g de MDI (PPG ou PEG) aproximadamente 50 % da massa de maltodextrina foi removida da espuma, já as amostras com 4,0 g de MDI (PPG ou PEG) apenas 0,03 g da massa do carboidrato foi removida, o que indica que 0,47 g (94 %) ficou retida. Portanto, o aumento da massa do diisocianato contribuiu para a maior imobilização deste carboidrato.

O mesmo resultado foi observado para as espumas preparadas com o alginato de sódio. Os materiais preparados com 2,5 g de MDI (PPG ou PEG) tiveram aproximadamente 59 % da sua massa removidas, já as amostras preparadas com 4,0 g de MDI, em média apenas 0,15 g (30 %) foi removida após a extração aquosa, uma vez que, 0,35 g (70 %) ficaram imobilizadas na espuma de PU.

No caso das espumas com alginato de cálcio, preparadas com os dois polióis (PPG ou PEG) e com 2,5 e 4,0 g de MDI, em média, apenas 10,5 % da massa de alginato adicionada foram removidas, sendo que as espumas com 4,0 g de MDI foram as que apresentaram os melhores resultados, para os dois polióis empregados. Para esse grupo de espumas, foi verificado que uma maior porcentagem de carboidrato ficou retida em sua estrutura, o que pode ser explicado pelo fato do alginato-Na ser reticulado à alginato-Ca na estrutura da espuma, o qual forma uma rede tridimensional insolúvel em água.

Dessa maneira, pode-se concluir que as metodologias propostas para a preparação das espumas com os carboidratos, tanto via pré-polímero (maltodextrina e alginato de sódio) quanto *one-shot* (alginato de cálcio), utilizando 4,0g de MDI, foram satisfatórias, em média 84 % da massa de carboidrato ficou retida nas espumas, não sendo observadas diferenças em relação ao tipo de poliéter empregado. Essas espumas foram caracterizadas por IVTF, ATG, CED, MEV e teste de absorção em água, cujos resultados serão mostrados a seguir.

5.1.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

5.1.1.4.1. IVTF dos carboidratos

A avaliação por espectroscopia na região do infravermelho (IVTF) foi primeiramente aplicada aos carboidratos maltodextrina e alginato de sódio, cujos espectros são mostrados na Figura 17.

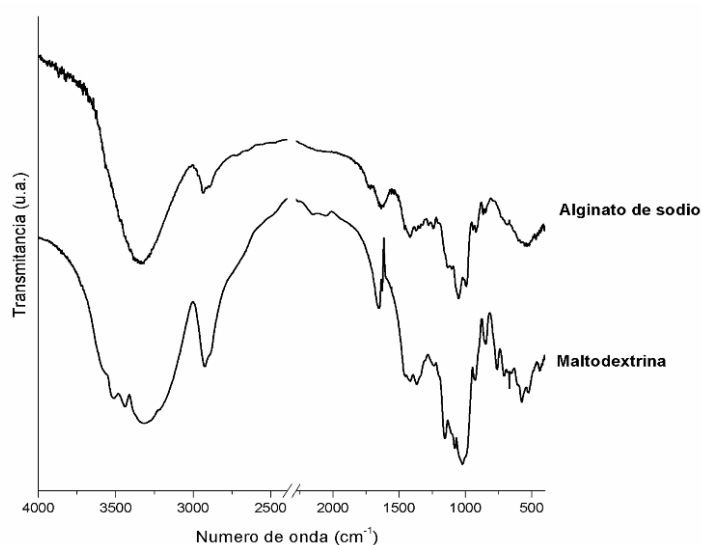


Figura 17 - Espectros obtidos no IVTF da maltodextrina e do alginato de sódio.

A maltodextrina, por ser obtida a partir da hidrólise do amido, apresentou um espectro na região do infravermelho similar ao do amido, revelando uma banda larga e intensa em 3318 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de grupos hidroxilas. A banda referente ao estiramento da ligação CH foi observada em 2931 cm^{-1} e em 1020 cm^{-1} foi observado uma banda correspondente ao estiramento da ligação COC [BARIKANI *et al.*, 2007; GARG *et al.*, 2011].

O alginato de sódio também apresentou, no espectro obtido por IVTF, uma banda larga e intensa em 3342 cm^{-1} , correspondente ao estiramento de

grupos hidroxilas. As bandas em 1623 e 1415 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos do ânion carboxilato presente no alginato de sódio, e, em 1047 cm^{-1} foi observado o estiramento do grupo COC da estrutura do sacarídeo [SINGH *et al.*, 2009; BRODERICK *et al.*, 2006].

5.1.1.4.2. IVTF do pré-polímero

Os pré-polímeros foram preparados reagindo os polióis (PPG ou PEG) com o diisocianato (MDI) à temperatura ambiente. Os pré-polímeros formados, bem como os poliois utilizados PPG e PEG foram igualmente analisados no IVTF (Figura 18).

No espectro do PPG e do PEG foi observada uma banda em 3461 cm^{-1} , característica do estiramento do grupo hidroxila. As bandas em 2968 e 2875 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento de CH_3 e CH_2 respectivamente. O estiramento da ligação CO de éteres foi observada em 1118 cm^{-1} . No espectro do pré-polímero, foi observado o aparecimento de uma nova banda em 2270 cm^{-1} , atribuída ao grupo NCO do MDI, além da diminuição na intensidade da banda do grupo OH em 3461 cm^{-1} . Também foi observada uma banda em 1730 cm^{-1} a qual foi atribuída à carbonila uretânica e em 1536 cm^{-1} a banda de absorção relacionada ao grupo CNH. Estes dados mostram que o pré-polímero foi formado conforme esperado [WANG *et al.*, 2010; BARIKANI *et al.*; 2007; LUO *et al.*, 2007].

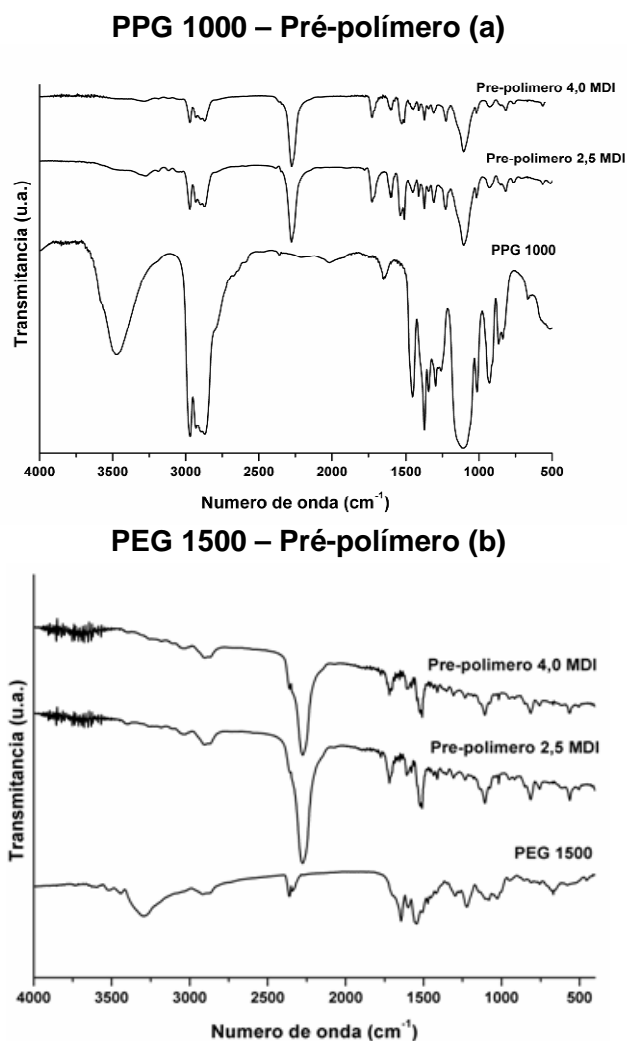


Figura 18 - Espectros no IVTF: (a) PPG e dos pré-polímeros e (b) PEG e dos pré-polímeros.

5.1.1.4.3. IVTF-RTA das espumas controle e espumas carboidratos

As espumas de PU foram sintetizadas variando a massa do MDI em 2,5 g e 4,0 g e o polioliol (PPG ou PEG). Outras espumas foram preparadas nas quais foram adicionados 0,50 g de maltodextrina ou de alginato de sódio (10 % em massa em relação à massa de polioliol utilizada).

Após a cura de 24 h, as espumas foram caracterizadas por espectroscopia no IVTF-RTA. A Figura 19 mostra os resultados obtidos.

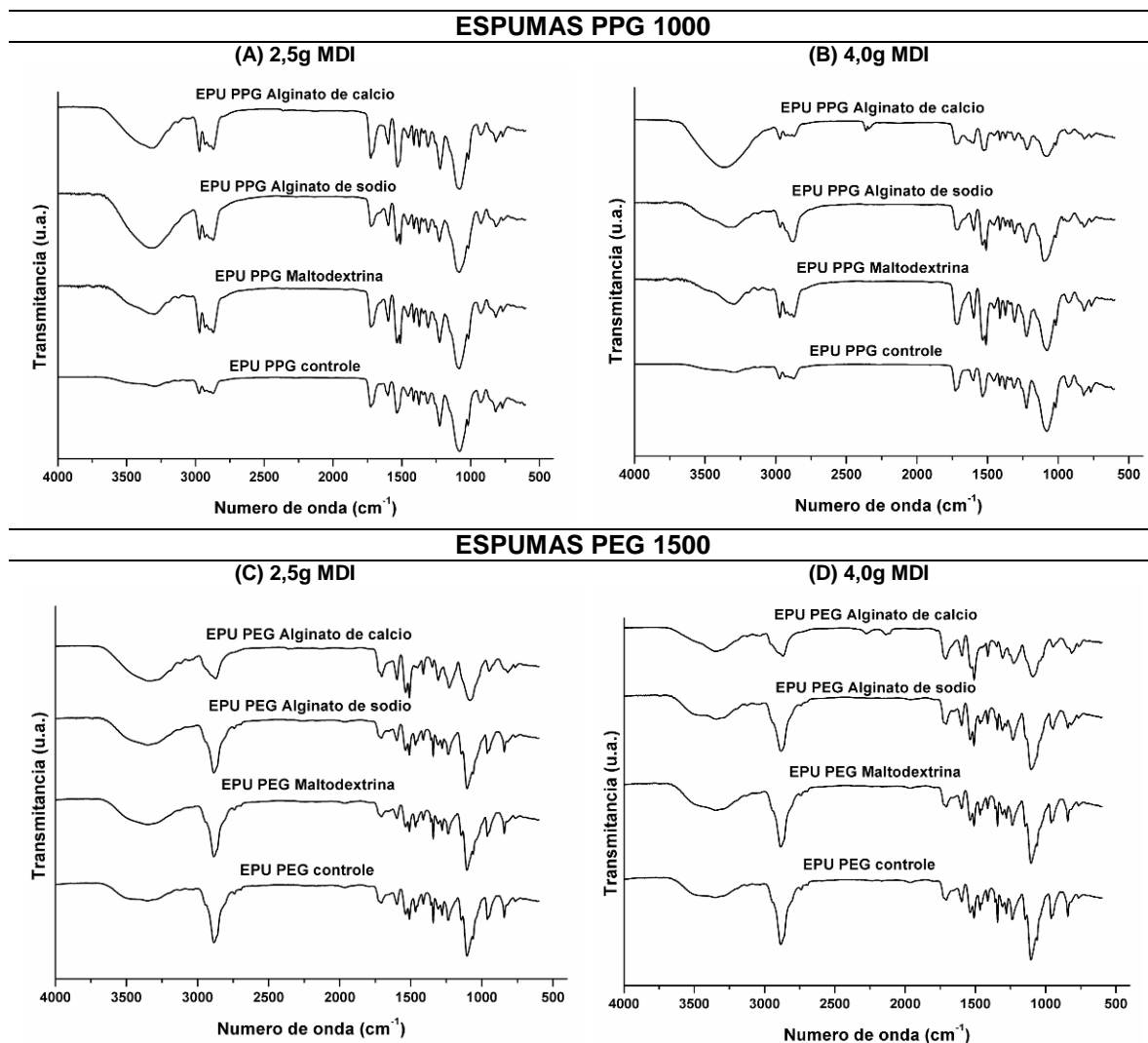


Figura 19 - Espectros por IVTF-RTA das espumas de PU com PPG ou PEG.

Os espectros das espumas controle, preparadas somente com os polióis petroquímicos, evidenciaram bandas típicas de poliuretano: em 3334 cm^{-1} referente ao estiramento de NH de amidas e em 1722 cm^{-1} foi observada a banda referente à carbonila uretânica. O grupo CNH apresentou absorção em 1539 cm^{-1} e a vibração da ligação COC foi identificada em 1085 cm^{-1} [DA RÓZ *et al.*, 2009; RIVERA-ARMENTA *et al.*, 2004; HA *et al.*, 2002].

Nos espectros no IVTF-RTA das espumas com a maltodextrina, alginato de sódio ou alginato de cálcio foi possível observar a banda da carbonila uretânica em $1739\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ e em $1533\text{-}1523\text{ cm}^{-1}$, a banda de absorção do

grupo CNH, que são absorções características do grupo NHCOO . [GARG *et al.*, 2011; SINGH *et al.*, 2009; RIVERA-ARMENTA *et al.*, 2004 ; ARAUJO *et al.*, 2005]. Todavia, tanto os espectros das espumas controle quanto os espectros das espumas com os carboidratos, foram semelhantes, não sendo possível verificar diferenças entre eles. Assim, foi utilizado um programa estatístico que pudesse verificar diferenças entre esses espectros. Assim, foi empregada a análise dos componentes principais (PCA - *Principal Component Analysis*), que é uma ferramenta quimiométrica, que permite verificar essas diferenças. Para cada poliol utilizado foi realizado uma PCA.

Os pré-processamentos utilizados, para ambos os polióis, foram alisamento e *mean centering*. A faixa do espectro do IVTF-RTA utilizado foi de $2000 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Para as espumas PPG a PCA foi construída com 3 componentes principais (CP), que explicaram um total de 92,64 % dos dados, sendo que a CP1 explicou 46,91 % dos dados, a CP2 explicou 29,06 % e CP 3 explicou 16,67 %. A Figura 20 apresenta o gráfico de scores da CP1 x CP3, que foram as componentes principais que melhor distinguiram as diferenças existentes entre os espectros.

Para o PEG, foram utilizados 4 CP, para construção da PCA, que explicaram 98,9 % do total dos dados. A CP1 explicou 58,69 %, a CP2 explicou 31,09 %, a CP 3 explicou 6,62 % e a CP 4 explicou 2,5 %. A Figura 21 apresenta o gráfico de scores da CP1 x CP4, que neste caso, também foram as que melhor agruparam as espumas semelhantes.

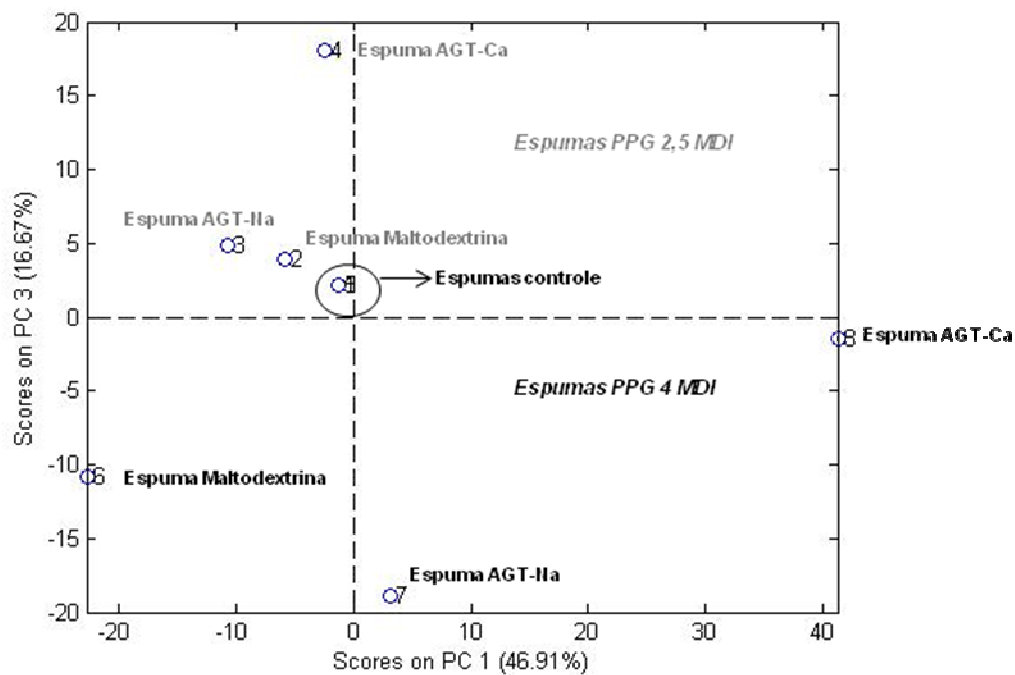


Figura 20 - Gráfico de scores da PC1 x PC3 dos espectros de IVTF-RTA das espumas PPG.

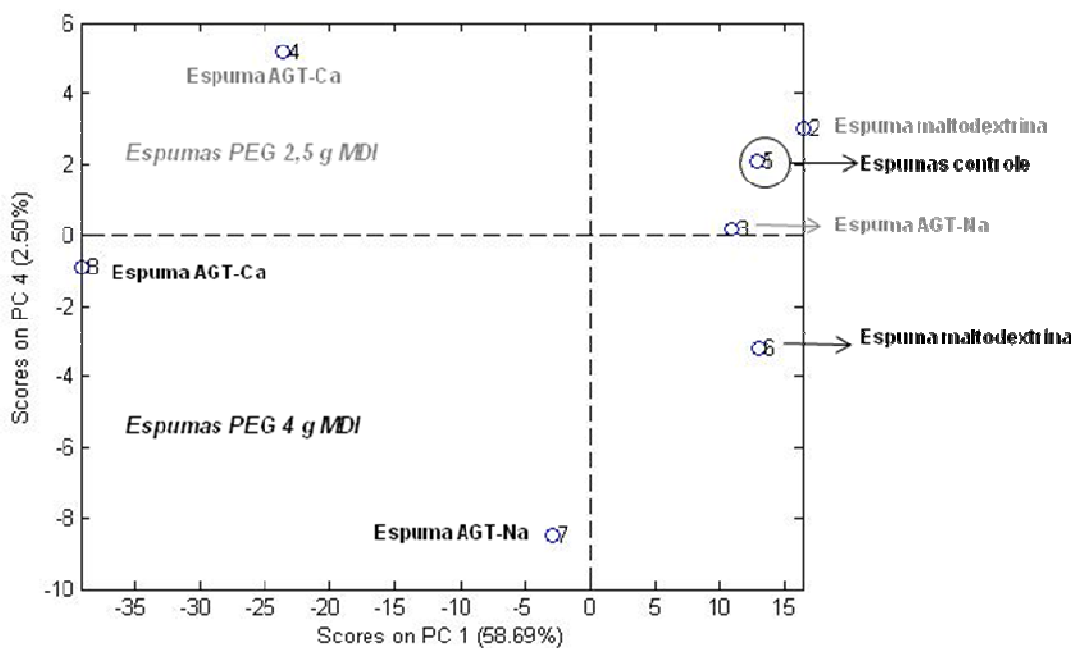


Figura 21 - Gráfico de scores da PC1 x PC4 dos espectros de IVTF-RTA das espumas PEG.

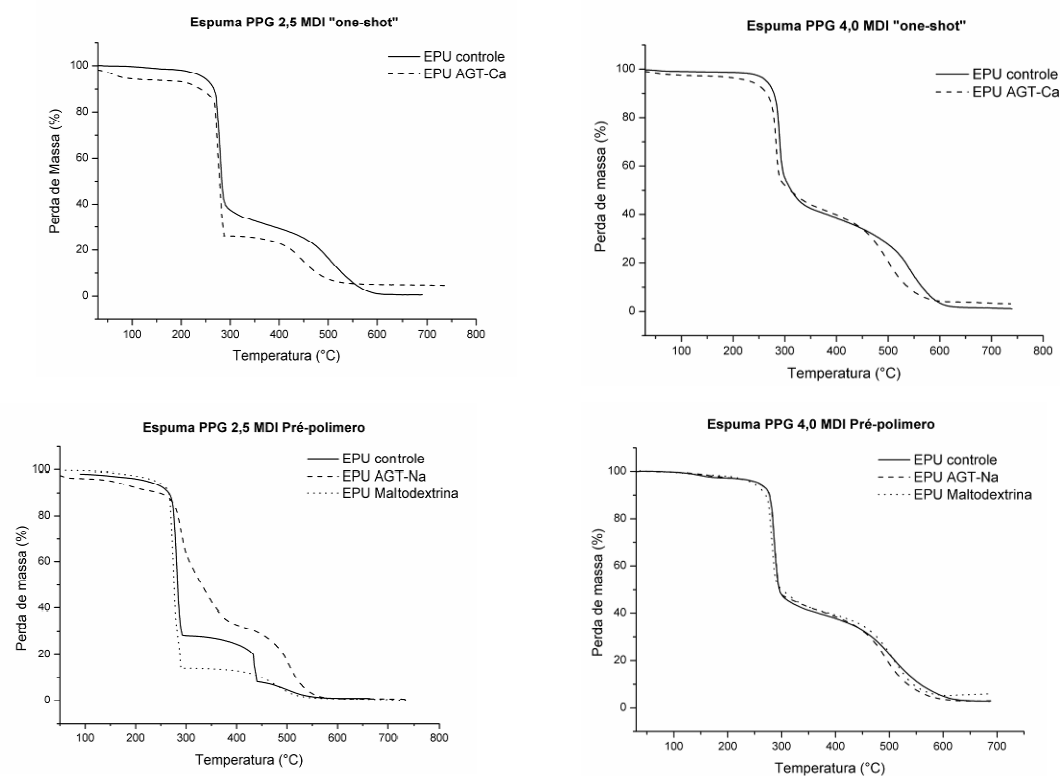
A PCA, tanto das espumas PPG quanto das com PEG, conseguiu diferenciar todas as espumas, colocando-as em grupos separados: (a) espumas controle, (b) espumas com carboidratos em que foi utilizado 2,5 g MDI e (c) as espumas com carboidratos com 4 g de MDI. Em relação às espumas controle, a PCA não verificou diferenças nas bandas de absorção no IVTF-RTA, colocando ambas as amostras em um mesmo ponto, como se fossem iguais. Em relação às espumas com os carboidratos, para as espumas PPG, a CP3 separou o grupo de espumas preparadas com 2,5 g MDI das com 4,0 g MDI e para o PEG a CP4 que separou esses dois grupos de espumas. A principal vantagem da utilização desta ferramenta quimiométrica, consistiu na possibilidade de verificar que existem diferenças nos espectros no IVTF-RTA das espumas controle e com os carboidratos.

5.1.1.5. Análise termogravimétrica (ATG)

O comportamento térmico dos materiais foi verificado por análise termogravimétrica (ATG) em atmosfera oxidante e os resultados estão apresentados na Figura 22. A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura [CANEVAROLLO 2007].

Para uma melhor visualização, a apresentação dos resultados foi dividida em 2 grupos: espumas PPG e espumas PEG (controle e com os carboidratos). Além disso, foram separadas de acordo com o método de preparação empregado (“one-shot” e pré-polímero).

Espumas PPG



Espumas PEG

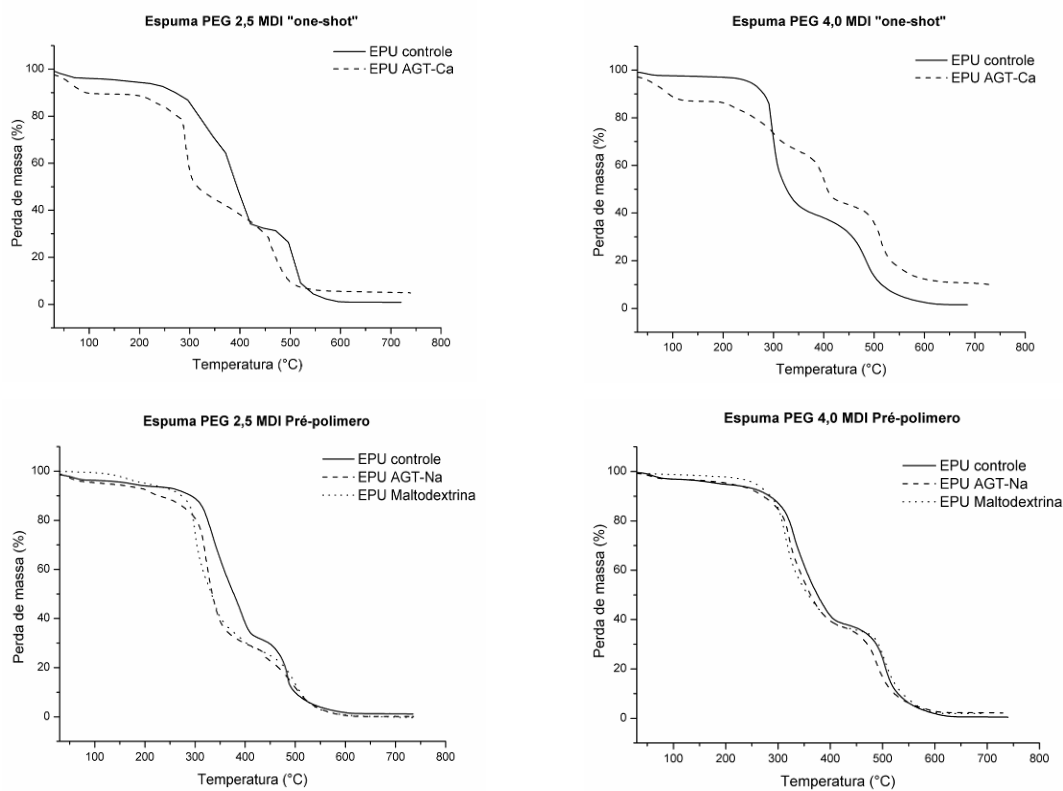


Figura 22 - Curvas termogravimétricas das espumas de PU.

De maneira geral, todas as espumas avaliadas (PPG e PEG), tanto as controle quanto aquelas com os carboidratos maltodextrina, alginato de sódio ou alginato de cálcio, apresentaram perdas de massa em duas etapas.

De acordo com a literatura, o primeiro estágio de perda de massa de espumas de PU está associado com a degradação dos segmentos rígidos (ligação uretânica) que começam a se dissociar numa faixa de temperatura entre 200 - 300 °C. O segundo estágio está relacionado com a degradação dos segmentos flexíveis relativos ao polioli (PPG ou PEG) [ZHANG *et al.*, 2009; SONG *et al.*, 1996]. A Tabela IV apresenta as etapas e as respectivas temperaturas de maior velocidade de perda de massa das espumas determinadas por DTG.

Algumas espumas com os carboidratos apresentaram temperaturas de perda de massa inferior quando comparadas com as respectivas espumas controle, no entanto, segundo Alfani [ALFANI *et al.*, 1998] pequenas diferenças entre as temperaturas de perda de massa, em média 15 °C, não indicam diferenças significativas na estabilidade térmica do material.

As curvas ATG das espumas com carboidratos em que foram utilizados 4,0 g de MDI apresentaram perfil térmico similar ao da espuma controle, enquanto aquelas preparadas com 2,5 g de MDI foi possível observar algumas diferenças na temperatura de perda de massa das etapas envolvidas no processo.

Sabe-se que, mantendo a massa de polioli fixa e aumentando a massa de diisocianato, a porcentagem de grupamentos NCO também aumenta, assim com a adição de um reagente que apresente funcionalidade igual ou maior que 3, como é o caso dos carboidratos, o polímero resultante apresentará uma maior densidade de ligação cruzadas.

Tabela IV – Resultados de DTG das etapas de perda de massa e as respectivas temperaturas de maior velocidade de perda de massa das EPU's controle e com os carboidratos.

Amostra	Etapas de perda de massa	Temperatura (°C)
Espuma PPG 2,5 MDI "one-shot" controle	I	277
	II	510
Espuma PPG 2,5 MDI "one-shot" ALG-Ca	I	273
	II	444
Espuma PPG 4,0 MDI "one-shot" controle	I	289
	II	535
Espuma PPG 4,0 MDI "one-shot" ALG-Ca	I	283
	II	495
Espuma PPG 2,5 MDI pré-polímero controle	I	283
	II	435
Espuma PPG 2,5 MDI pré-polímero ALG-Na	I	288
	II	506
Espuma PPG 2,5 MDI pré-polímero maltodextrina	I	276
	II	472
Espuma PPG 4,0 MDI pré-polímero controle	I	289
	II	507
Espuma PPG 4,0 MDI pré-polímero ALG-Na	I	286
	II	494
Espuma PPG 4,0 MDI pré-polímero maltodextrina	I	282
	II	506
Espuma PEG 2,5 MDI "one-shot" controle	I	396
	II	496
Espuma PEG 2,5 MDI "one-shot" ALG-Ca	I	289
	II	468
Espuma PEG 4,0 MDI "one-shot" controle	I	297
	II	481
Espuma PEG 4,0 MDI "one-shot" ALG-Ca	I	403
	II	513
Espuma PEG 2,5 MDI pré-polímero controle	I	332
	II	485
Espuma PEG 2,5 MDI pré-polímero ALG-Na	I	320
	II	499
Espuma PEG 2,5 MDI pré-polímero maltodextrina	I	300
	II	498
Espuma PEG 4,0 MDI pré-polímero controle	I	329
	II	505
Espuma PEG 4,0 MDI pré-polímero ALG-Na	I	320
	II	486
Espuma PEG 4,0 MDI pré-polímero maltodextrina	I	315
	II	504

Esse fato pode ser uma evidencia, que pode explicar a diminuição das diferenças nas temperaturas de perda de massa nas curvas ATG dos PUs controle e com os carboidratos preparados com 2,5 g ou 4,0 g de MDI. Assim, o aumento de densidade de ligação cruzada nos PUs favoreceu para que as perdas de massa ocorressem em um mesmo intervalo de temperatura.

5.1.1.6. Calorimetria exploratória diferencial (CED)

A calorimetria exploratória diferencial (CED) foi aplicada para verificação da temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais quando submetidos a um segundo aquecimento. A T_g pode ser definida como a temperatura na qual se inicia o movimento de segmentos da cadeia polimérica. [CANEVAROLLO 2007].

A determinação da T_g possui várias aplicações no estudo e na caracterização de polímeros. Para um polímero termorrígido, depende do grau de conversão da reação de reticulação. O aumento na densidade de ligações cruzadas (*crosslinking*) reduz a mobilidade de segmentos da cadeia e, conseqüentemente, tende a aumentar a temperatura de transição vítrea, diminuindo a intensidade do sinal observado na curva CED [CANEVAROLLO 2007]. Todas as espumas preparadas com os carboidratos apresentaram temperaturas de transição vítrea superiores às respectivas espumas controle (Tabela V).

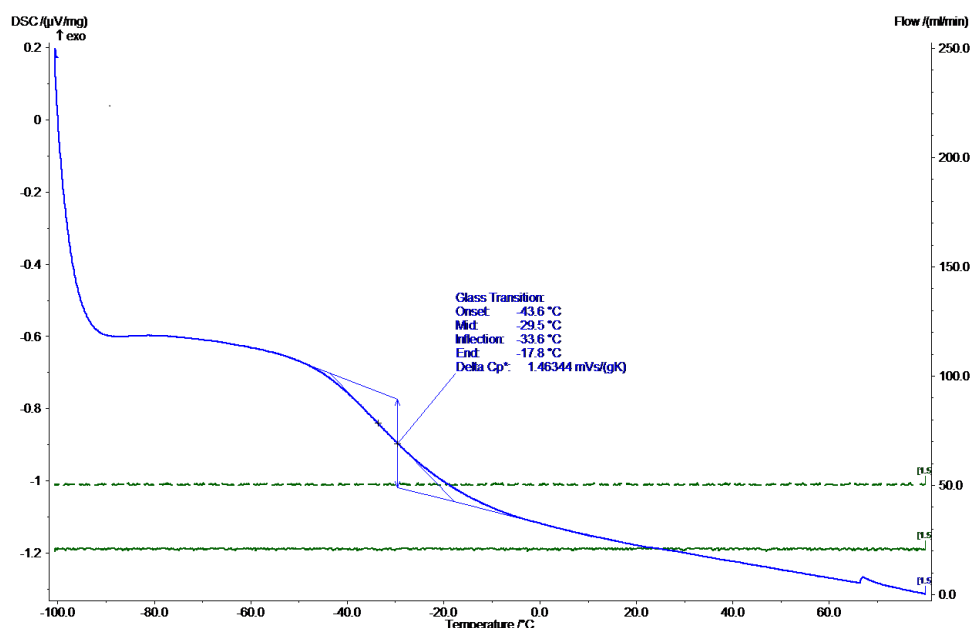


Figura 23 - Gráfico da curva CED utilizada para determinação da temperatura de transição vítrea.

Os resultados obtidos sugerem que os carboidratos utilizados para preparação das espumas de PU (maltodextrina, alginato de sódio e alginato de cálcio) participaram da reação de formação do poliuretano, tornando-se parte da estrutura macromolecular, uma vez que mostraram valores de T_g superiores aos observados para as respectivas espumas controle. Este fato é uma consequência da menor mobilidade molecular do polímero obtido, devido à formação de ligações cruzadas. Estes resultados estão de acordo com os observados na literatura [BARIKANI *et al.*, 2007; ALFANI *et al.*, 1998].

Tabela V - Temperaturas de transição vítrea (Tg) das espumas determinadas por CED.

Amostra	Tg (°C)
Espuma PPG 2,5 MDI one-shot controle	-24,8
Espuma PPG 2,5 MDI one-shot ALG-Ca	-20,2
Espuma PPG 4,0 MDI one-shot controle	2,5
Espuma PPG 4,0 MDI one-shot ALG-Ca	5,1
Espuma PPG 2,5 MDI pré-polímero controle	-33,6
Espuma PPG 2,5 MDI pré-polímero ALG-Na	-31,7
Espuma PPG 2,5 MDI pré-polímero maltodextrina	-31,5
Espuma PPG 4,0 MDI pré-polímero controle	-11,1
Espuma PPG 4,0 MDI pré-polímero ALG-Na	-7,5
Espuma PPG 4,0 MDI pré-polímero maltodextrina	-6,8
Espuma PEG 2,5 MDI one-shot controle	-26,8
Espuma PEG 2,5 MDI one-shot ALG-Ca	-27,1
Espuma PEG 4,0 MDI one-shot controle	-20,5
Espuma PEG 4,0 MDI one-shot ALG-Ca	-26,2
Espuma PEG 2,5 MDI pré-polímero controle	-40,4
Espuma PEG 2,5 MDI pré-polímero ALG-Na	-38,8
Espuma PEG 2,5 MDI pré-polímero maltodextrina	-39,1
Espuma PEG 4,0 MDI pré-polímero controle	-11,4
Espuma PEG 4,0 MDI pré-polímero ALG-Na	-8,3
Espuma PEG 4,0 MDI pré-polímero maltodextrina	-9,0

5.1.1.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A estrutura das espumas PPG controle e com os carboidratos foi verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens estão apresentadas na Figura 24.

De maneira geral, todas as espumas apresentaram uma estrutura com células abertas, interconectadas e de tamanhos variados. Dentro da área de visualização, não foram observados pontos que pudessem ser relacionados aos carboidratos.

As espumas com alginato-Na preparadas com 4,0 g de MDI apresentaram uma expansão mais lenta em comparação com as espumas com maltodextrina ou espuma controle, sendo observado nas imagens da Figura 24 que o tamanho das células variou entre as diferentes espumas avaliadas, entretanto esse é um parâmetro que depende da velocidade da reação de polimerização, do volume e pressão do gás liberado, da viscosidade do sistema, etc [FERREIRA 2003]. Considerando que o alginato-Na é um polissacarídeo e a maltodextrina é um oligossacarídeo, suas as massas moleculares são diferentes, o que poderia influenciar na velocidade da expansão e assim no tamanho dos poros formados.

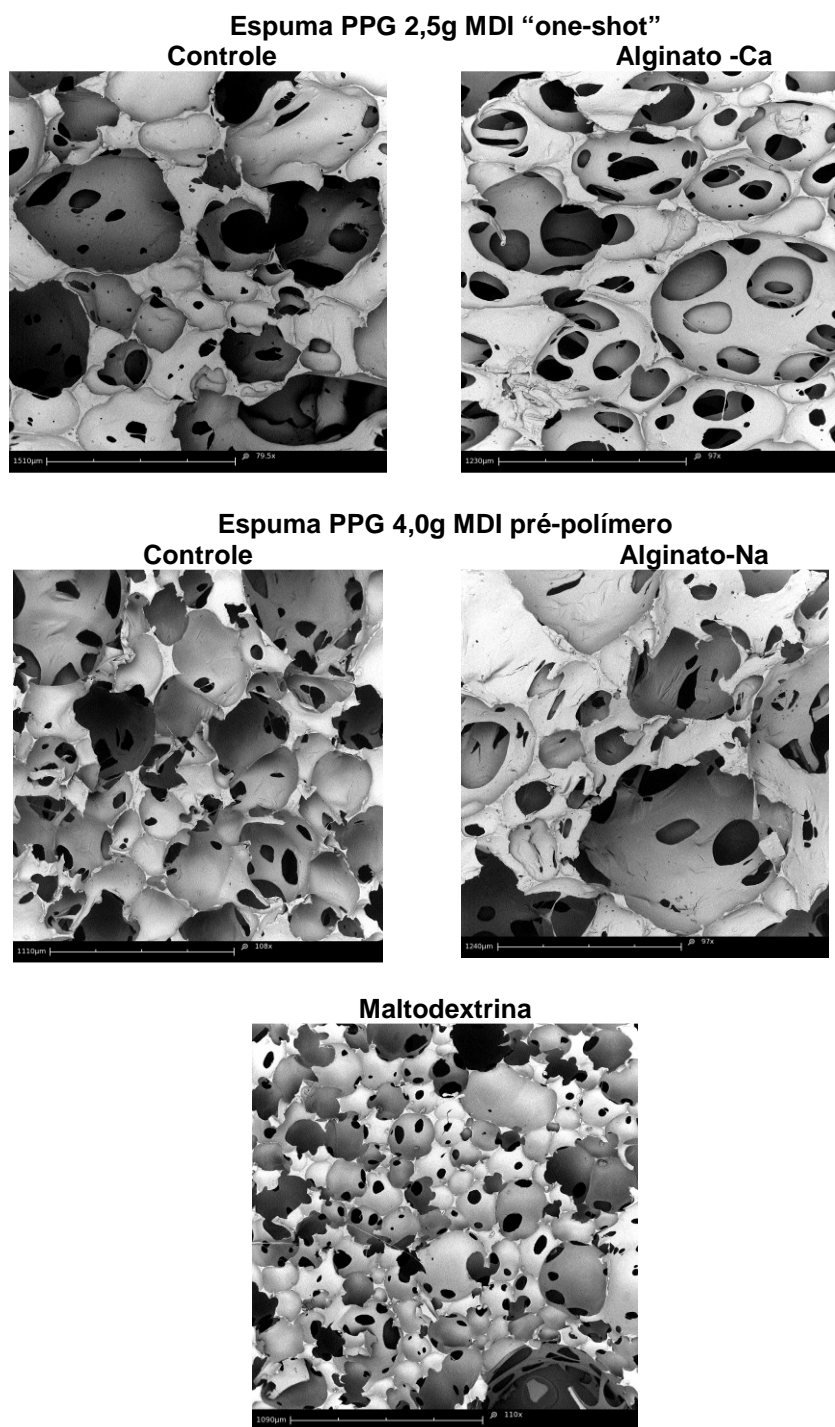


Figura 24 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das espumas base PPG.

5.1.1.8. Teste de absorção de água

O teste de absorção de água foi realizado segundo a norma ASTM D570, aplicado a todas as espumas sintetizadas. As amostras foram pesadas após 2, 24, 168 e 336 h de imersão. Os resultados estão apresentados nos gráficos da Figura 25, sendo que os testes foram realizados em quintuplicata.

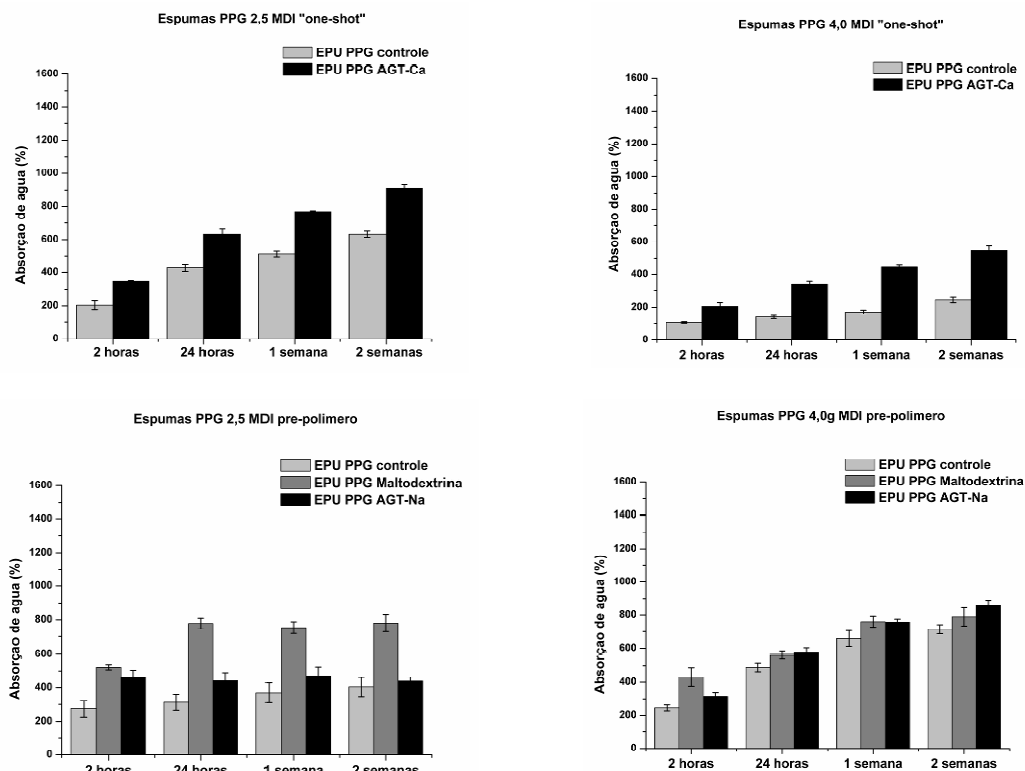
O principal objetivo deste teste foi verificar se as espumas que continham carboidratos em sua formulação apresentavam uma maior hidrofilicidade em comparação as respectivas espumas controle, visto que, o objetivo da adição dos carboidratos nas formulações foi promover uma maior afinidade das espumas aos compostos polares.

A porcentagem de absorção de água pelas espumas foi analisada considerando o tempo de exposição e a presença da maltodextrina, alginato de sódio ou do alginato de cálcio, à temperatura ambiente (Figura 25). De maneira geral, foi observado que a absorção de água foi maior nas espumas que continham os carboidratos nas formulações, sendo também observado um aumento na porcentagem de absorção de água em relação ao tempo de imersão.

Mani (MANI *et al.*, 2001) também observou um aumento da porcentagem de absorção de água em blendas de poliésteres e amido, atribuindo esse efeito aos grupos hidroxila presentes no polissacarídeo, que podem formar ligações de hidrogênio com a água. Considerando que a maltodextrina é produzida a partir da hidrólise do amido, pode-se associar essa conclusão aos resultados obtidos neste trabalho.

Para as espumas com alginato-Na e alginato-Ca também foi observado um maior % de absorção de água quando comparado com os resultados obtidos para as espumas controle. Segundo Liang [LIANG *et al.*, 1992] isso ocorre devido à elevada higroscopicidade do polissacarídeo.

ESPUMAS PPG



ESPUMAS PEG

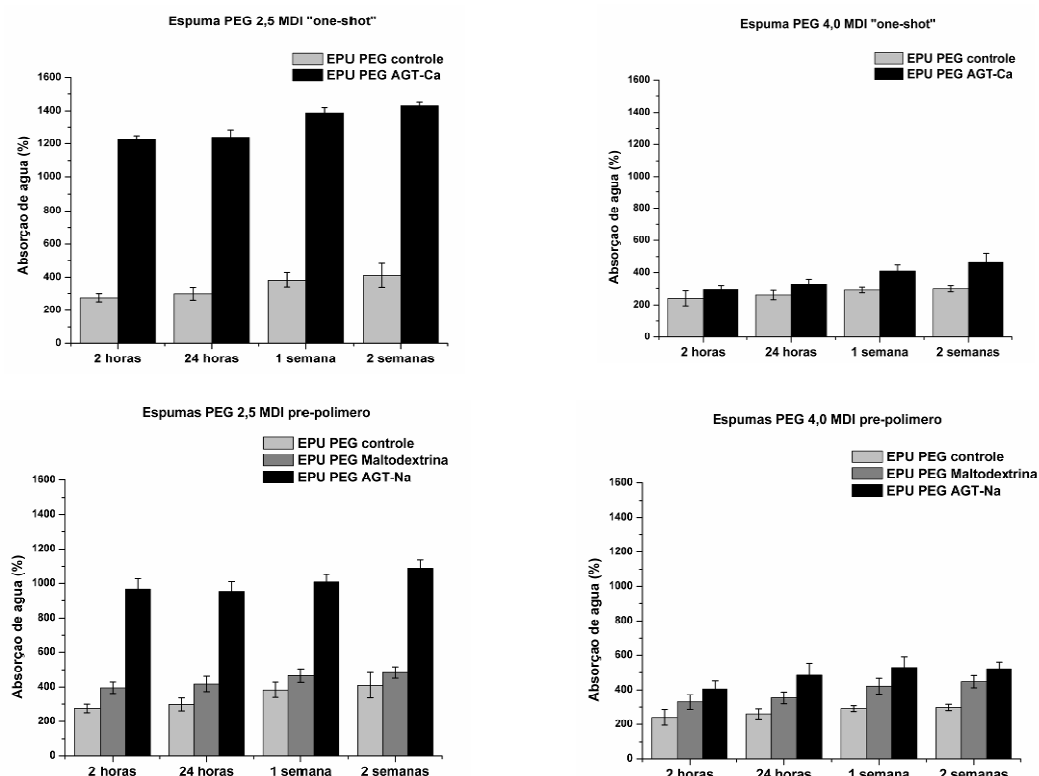


Figura 25 - Gráficos dos testes de absorção de água, aplicado às espumas (PPG e PEG) controle e com os carboidratos (ASTM D570).

Para as espumas com maltodextrina, a formulação que apresentou uma maior absorção de água, em %, após 336 horas de contato, foi a PPG 2,5 g MDI pré-polímero (789,3 %), para as espumas com alginato-Na, foi a formulação PEG 2,5 g MDI pré-polímero (1089,1 %) e para as espumas com alginato-Ca, o melhor resultado foi obtido para a amostra preparada com PEG 2,5 g MDI “one-shot” (1430,6 %).

5.1.2. SISTEMA 2 – ESPUMAS PU/BAUXITA

5.1.2.1. Síntese espumas PU/bauxita

As espumas de PU com a bauxita foram preparadas pelo método “one-shot”, utilizando, como poliol, o poli(propileno glicol) (PPG MM~1000). Foi avaliada a porcentagem, em massa, de carga adicionada à espuma. Foram preparadas composições com 5, 10 e 20 % de massa de bauxita em relação à massa de poliol, utilizando a formulação A.1, já relatada e descrita no item 5.1.1. A Figura 26 apresenta as fotos das espumas obtidas.



Figura 26 - Fotos das espumas de PU/bauxita.

Macroscopicamente, para as três formulações, as espumas apresentaram coloração marrom e uma distribuição homogênea da bauxita na estrutura da espuma de PU, não sendo verificada a formação de domínios da carga

inorgânica. As espumas PU/bauxita foram caracterizadas por IVTF-RTA, DRX, ATG, CED e MEV, cujos resultados serão mostrados a seguir.

5.1.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier-refletância total atenuada (IVTF-RTA)

A bauxita e as espumas de PU controle e com bauxita 5, 10 e 20 % foram caracterizados por IVTF-RTA e os espectros estão apresentados nas Figuras 27 e 28.

A análise por IVTF da bauxita (Figura 27) apresentou uma banda larga de absorção em 3348 cm^{-1} característica do estiramento de hidroxilas e, em 1035 cm^{-1} , foi observada uma banda intensa atribuída à vibração da ligação Si-O. Segundo Sujana [SUJANA *et al.*, 2011], as bandas que aparecem na região entre 500 a 1030 cm^{-1} podem caracterizar as vibrações dos óxidos dos metais presentes na bauxita como alumínio e ferro. Assim a banda em 462 cm^{-1} foi associada à ligação Al-O, conforme indicado na literatura [SUJANA *et al.*, 2011; QI *et al.*, 2009].

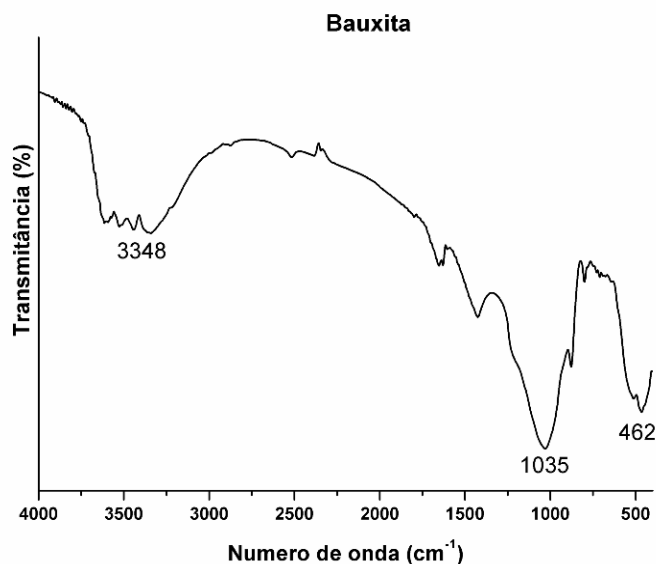


Figura 27 - Espectro na região do IVTF da bauxita.

Todas as espumas avaliadas (controle e com bauxita) apresentaram espectros na região do IVTF-RTA com perfis similares ao da espuma de PU controle, apresentando bandas de absorção típicas de poliuretano: em 3388 cm^{-1} é possível observar a banda correspondente ao estiramento NH de amidas. A vibração em 2873 cm^{-1} foi atribuída à vibração do grupo da ligação CH_n , enquanto que a banda da carbonila uretânica foi observada em 1728 cm^{-1} . O grupo CNH uretânico apresentou absorção em 1531 cm^{-1} e a vibração referente ao estiramento da ligação CO foi identificada em 1081 cm^{-1} [SILVA *et al.*, 2011; BARIKANI *et al.*, 2007; RIVERA-ARMENTA *et al.*, 2004].

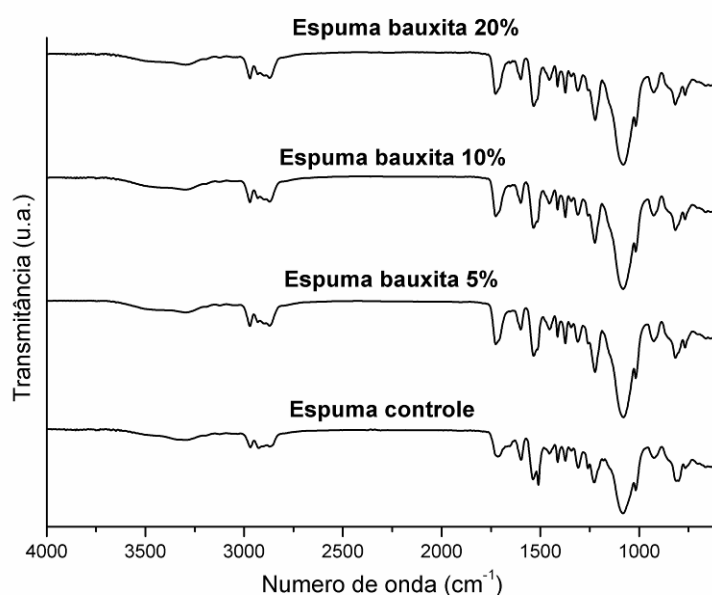


Figura 28 - Espectro no IVTF-RTA das espumas de PU controle e com bauxita 5, 10 e 20 %.

5.1.2.3. Difratometria de raios X (DRX)

A bauxita e as espumas de PU controle e com bauxita 5, 10 e 20 %, foram analisadas por difratometria de raios X. Os difratogramas estão apresentados na Figura 29.

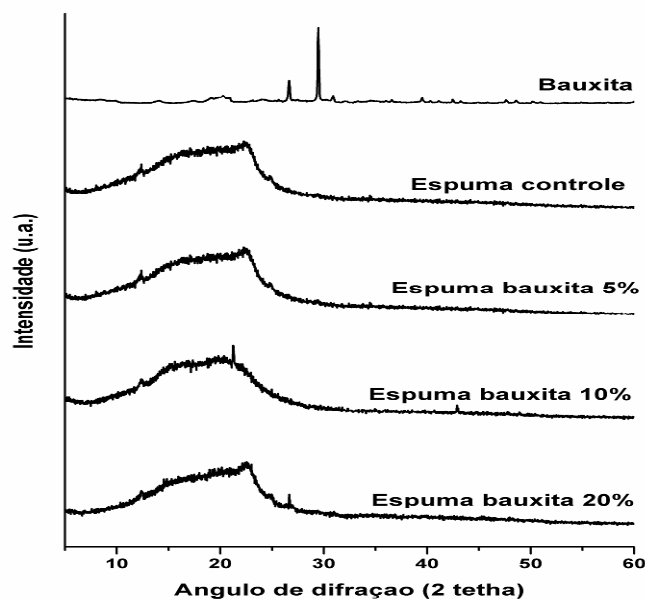


Figura 29 - Difratomogramas de raios X da bauxita e das espumas PU controle e com bauxita 5 a 20 %.

O difratograma de raios X da bauxita revelou picos estreitos indicativos de cristalinidade, sendo que os mais intensos foram em 2θ igual a 26° e 29° [QI *et al.*, 2009]. A espuma de PU controle apresentou um halo centrado em 2θ igual a 19° , característico de uma estrutura não cristalina, o que está de acordo com os resultados reportados por Cao [CAO *et al.*, 2005]. Já as espumas de PU com bauxita, nas três proporções avaliadas (5, 10 e 20 %), apresentaram difratogramas de raios X similares ao da espuma controle, com um halo centrado em 2θ igual a 19° .

5.1.2.4. Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi utilizada para verificar o comportamento térmico das espumas, PU controle e PU/bauxita 20 %, em atmosfera oxidante. A Figura 30 apresenta as curvas ATG e DTG destes polímeros.

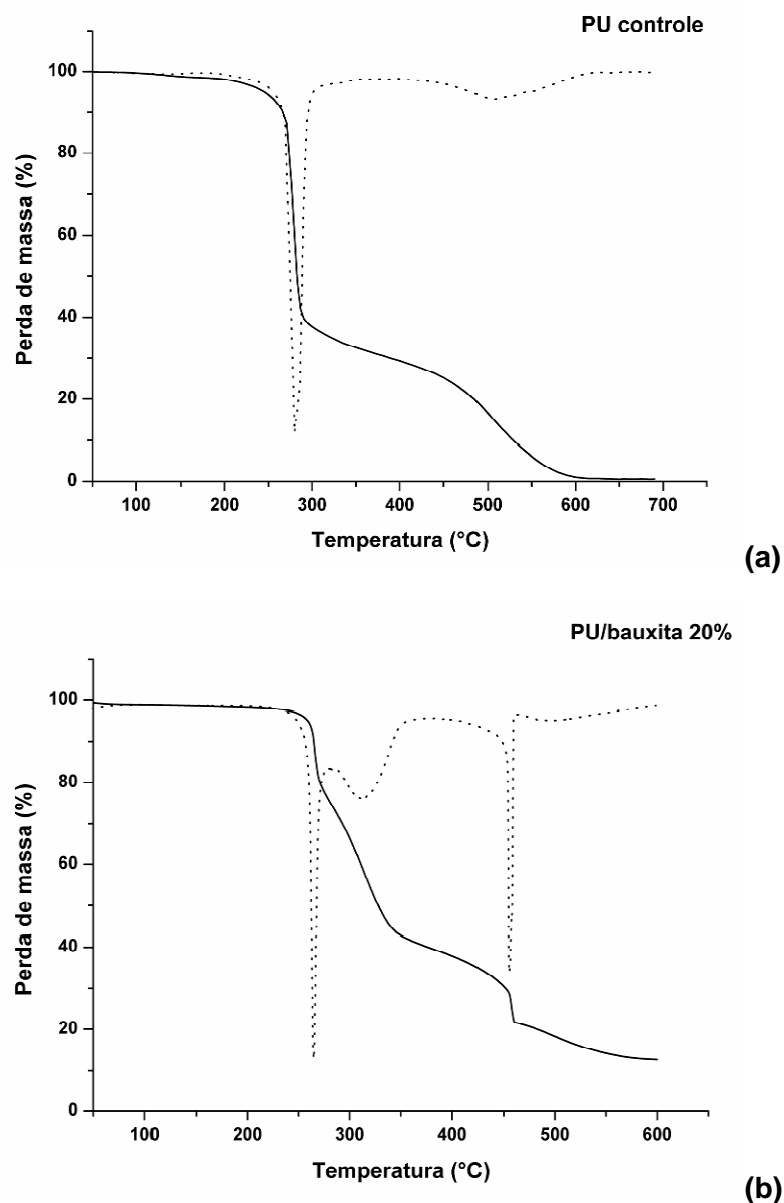


Figura 30 - Curva termogravimétrica das espumas de PU controle (a) e com bauxita 20% (b).

A espuma controle apresentou perda de massa em duas etapas, sendo a primeira em 276 °C e a segunda em 510 °C, com uma porcentagem de resíduo de 1,5 %. Essa perda de massa em duas etapas é característica de poliuretanos, estando de concordância com os resultados descritos na literatura [ZHANG *et al.*, 2009; SONG *et al.*, 1996] e que já foram discutidos no item 5.1.1.4.

A espuma PU/bauxita apresentou perda de massa em três etapas, a primeira em 266 °C, a segunda em 313 °C e a terceira em 456 °C, com 12,7 % de resíduo. Comparando os resultados, foi observado um decréscimo da temperatura de perda de massa da espuma com bauxita, o que segundo Bahattab [BAHATTAB *et al.*, 2011] é resultado da presença da carga inorgânica presente no PU, que ocasiona uma diminuição da interação entre as cadeias do polímero, diminuindo a densidade de ligação cruzada e ocasionando esse efeito.

5.1.2.5. Calorimetria exploratória diferencial (CED)

A Figura 31 apresenta as curvas de CED, durante o segundo aquecimento, da espuma controle e com bauxita 20 %, em atmosfera de nitrogênio (N₂).

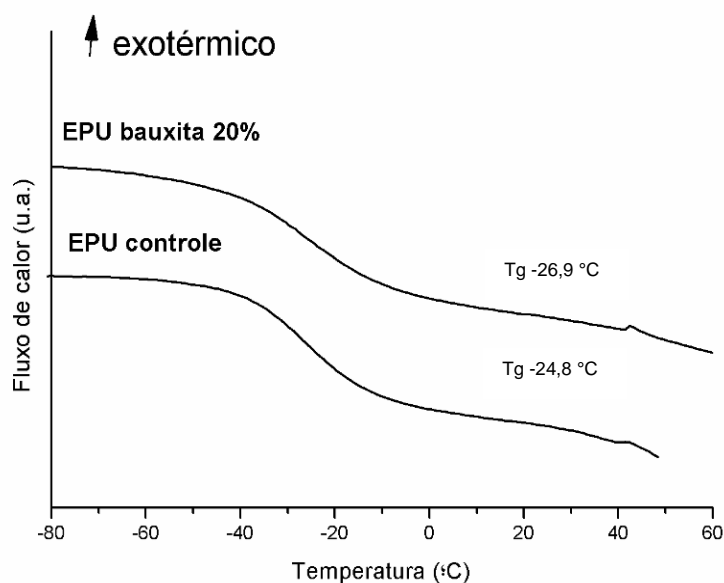


Figura 31 - Curva CED das espumas PPG controle e com bauxita 20 %.

A calorimetria exploratória diferencial (CED) foi utilizada para verificação da temperatura de transição vítrea (Tg) dos materiais. A espuma controle

apresentou uma temperatura de transição vítrea de -24,8 °C, enquanto que para a espuma bauxita 20 % foi observado um decréscimo no valor da Tg para -26,9 °C. Xiong [XIONG *et al.*, 2007, 2004] obteve um resultado similar quando adicionou argila na matriz do poliuretano, associando esse efeito a uma intercalação da argila nas camadas do polímero o que ocasiona a diminuição da Tg.

Bahattab [BAHATTAB *et al.*, 2011], quando adicionou nanosílica em poliuretano, também observou uma diminuição no valor da Tg do nanocompósito, atribuindo esse efeito também a uma maior separação das cadeias do polímero induzido pela nanosílica, sendo também observado que, quanto maior o tamanho da partícula de nanosílica menor a temperatura de transição vítrea.

Assim sugere-se que a adição da bauxita à formulação da espuma de PU ocasionou um abaixamento da Tg, pois a carga inorgânica promoveu uma separação entre as cadeias do polímero, diminuindo a possibilidade de formação de ligações cruzadas.

5.1.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da espuma PPG pura e com bauxita 20 % foi observada por microscopia eletrônica de varredura e a Figura 32 apresenta as imagens obtidas.

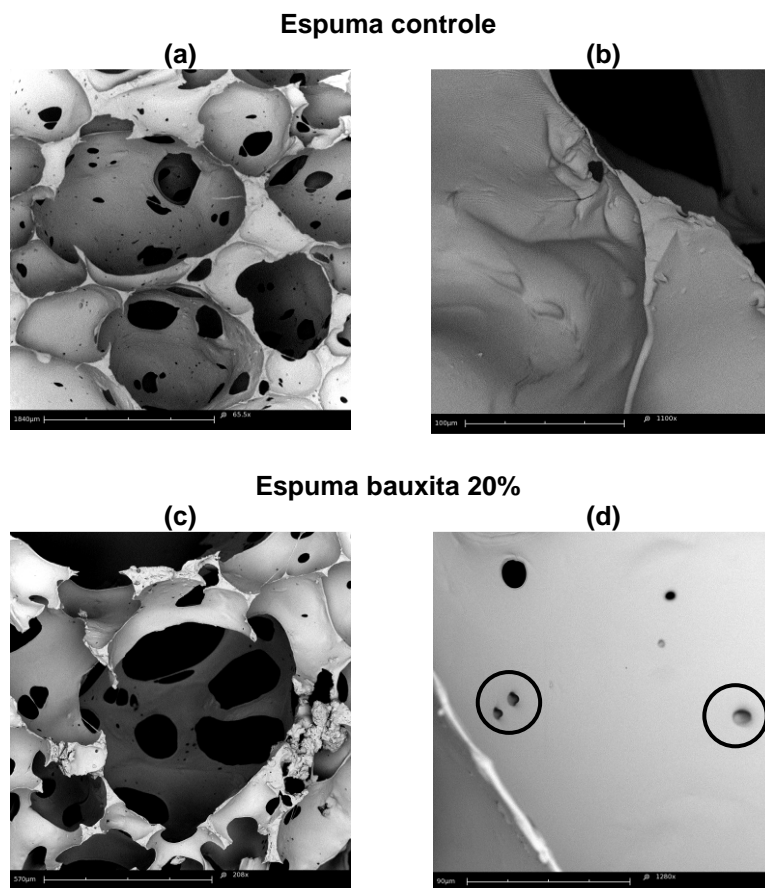


Figura 32 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura. (a, b) espuma controle e (c, d) espuma bauxita 20 %.

A espuma controle apresentou uma estrutura celular, com células abertas de tamanhos variados, o que é esperado para espumas de PU utilizadas em processos de sorção. A espuma com bauxita 20 % apresentou uma morfologia similar ao da espuma controle, com células abertas de tamanhos variados.

5.1.3. SISTEMA 3 – POLÍMEROS OBTIDOS EM SOLUÇÃO

Nesta parte do trabalho, será discutida a síntese e a caracterização dos polímeros uretânicos obtidos em solução com o amido, o amido catiônico ou a maltodextrina. Esses polímeros foram preparados, visto que, nas etapas iniciais do desenvolvimento do presente projeto, foram estudadas estratégias para preparação de espumas de PU com estes polissacarídeos por polimerização em massa. No entanto, devido à baixa fixação destes carboidratos, foi avaliada a possibilidade da síntese utilizando a técnica em solução.

Os polímeros com amido, amido catiônico e maltodextrina foram preparados através da reação desses carboidratos com o diisocianato de 2,4- e 2,6- tolueno (TDI), em solução, em uma proporção mássica de 2:1 (carboidrato:TDI). A provável estrutura do mero do polímero formado está apresentada na Figura 33.

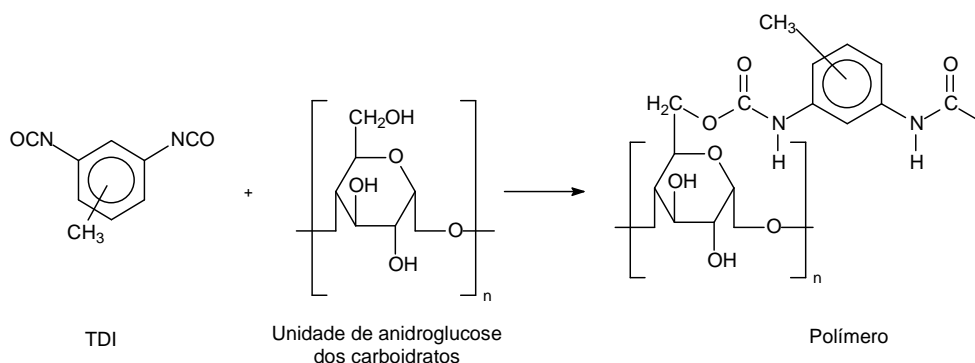


Figura 33 - Provável estrutura da unidade repetitiva dos polímeros formados através da reação dos carboidratos com TDI (representação genérica).

Os polímeros foram obtidos na forma de pós-amarelados, os quais foram insolúveis em dimetilsulfóxido, o solvente utilizado na síntese. O rendimento mássico foi calculado considerando 100 % de rendimento teórico. Dessa maneira, foram obtidos 36, 35 e 43 % de rendimento para os polímeros com amido/TDI, catiônico/TDI e maltodextrina/TDI, respectivamente.

A área superficial, volume total de poros e diâmetro de poros foram os parâmetros utilizados para descrever a superfície dos polímeros em estudo [JUSCZAK *et al.*, 2002]. As áreas superficiais foram medidas através da isoterma de adsorção de nitrogênio (N₂) pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e os resultados estão apresentados na Tabela VI.

Tabela VI - Área superficial, diâmetro e volume total de poros dos polímeros PU-carboidrato.

Polímeros	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Diâmetro de poros (Å)	Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)
Amido/TDI	6,9	3,98 x 10 ¹	6,87 x 10 ⁻³
Amido catiônico/TDI	4,9	5,09 x 10 ¹	6,26 x 10 ⁻³
Maltodextrina/TDI	7,7	4,47 x 10 ¹	8,62 x 10 ⁻³

Dentre os 3 polímeros estudados, o com maltodextrina/TDI foi o que apresentou a maior área superficial. De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), o diâmetro de poros de matérias sólidos pode ser classificado como microporosos quando apresentam diâmetro de poros até 20 Å, mesoporosos de 20 até 500 Å e macroporosos maior que 500 Å. Em relação à classificação do diâmetro dos poros, utilizando as normas da IUPAC, os polímeros uretânicos podem ser classificados como mesoporosos, já que apresentaram diâmetro de poros entre 50,9 - 39,8 Å.

5.1.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite observar possíveis modificações morfológicas que podem ocorrer tanto com o amido quanto com a maltodextrina após as modificações químicas com o TDI. As imagens de MEV estão apresentadas na Figura 34.

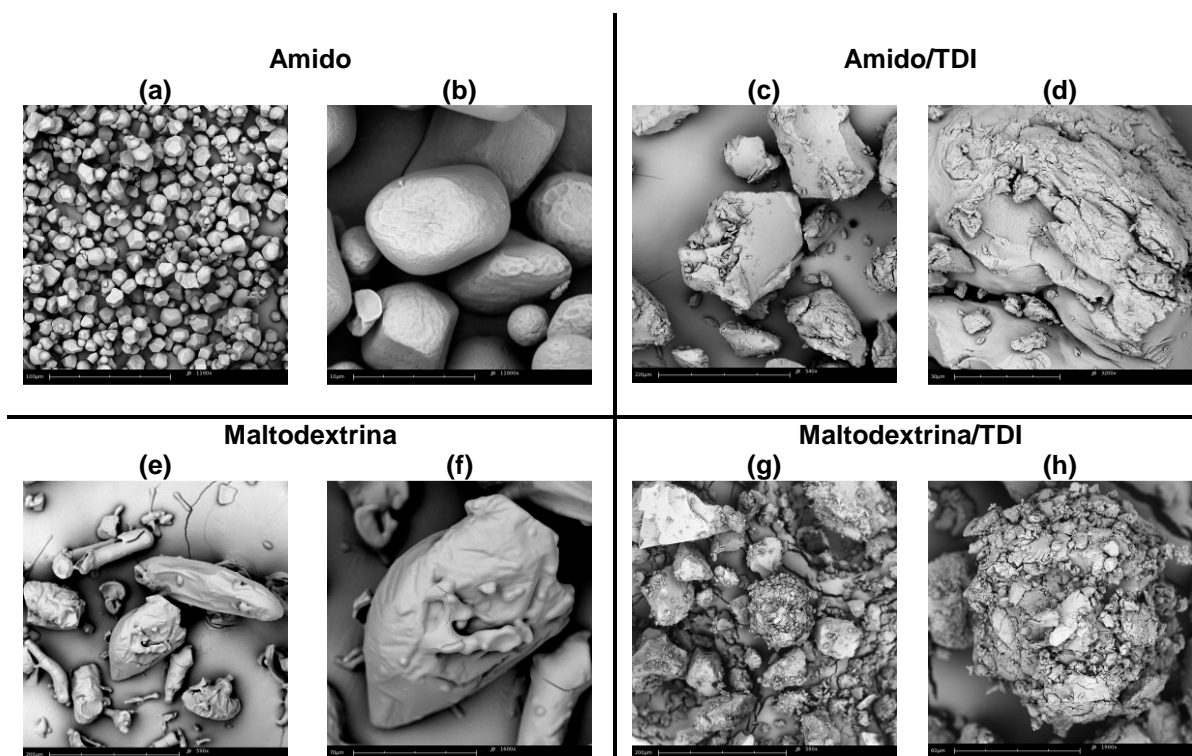


Figura 34 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do amido (a, b), amido/TDI (c, d), maltodextrina (e, f) e maltodextrina/TDI (g, h).

O amido (Figuras 34 a, b) apresentou grânulos íntegros com superfície lisa e formatos principalmente ovais e elípticos, enquanto a maltodextrina (Figuras 34 e, f) foi composta por partículas irregulares com alguma rugosidade na superfície.

Nas imagens de ambos os polímeros, amido/TDI e maltodextrina/TDI, foram observadas partículas irregulares com superfície rugosa, indicando que os polímeros formados apresentaram morfologia diferente da observada no material de partida.

5.1.3.2. Espectroscopia no infravermelho (IVTF)

Na Figura 35 podem ser observados os espectros no IVTF do amido, amido catiônico, maltodextrina e dos polímeros correspondentes.

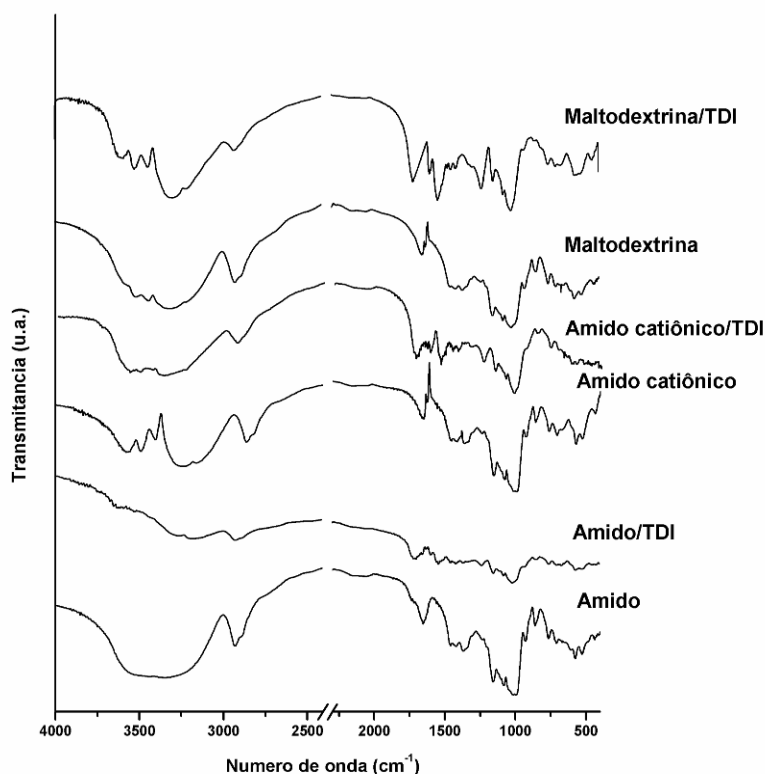


Figura 35 - Espectros no IVTF: amido nativo, polímero amido/TDI, amido catiônico, polímero amido catiônico/TDI, maltodextrina e polímero maltodextrina/TDI.

Os espectros dos carboidratos revelaram uma banda larga e intensa em $3369 - 3298 \text{ cm}^{-1}$, correspondente ao estiramento de grupos hidroxilas, além da banda referente ao estiramento da ligação CH em CH_3 e CH_2 entre 2935 e 2922 cm^{-1} . A absorção referente ao estiramento da ligação COC apareceu em $1017 - 1004 \text{ cm}^{-1}$ [BARIKANI *et al.*,2007].

Nos espectros dos polímeros: amido/TDI, catiônico/TDI e maltodextrina/TDI podem ser observados o aparecimento de uma banda em $1722-1718\text{ cm}^{-1}$, não observada nos carboidratos, uma vez que é característica da carbonila uretânica. Em $1546 - 1539\text{ cm}^{-1}$ foi observado a absorção do grupo CNH. Estes dados sugerem a formação da ligação uretânica entre as hidroxilas dos carboidratos e o diisocianato TDI [MOHAMED *et al.*, 2011; DA ROZ *et al.*, 2009].

5.1.3.3. Análise termogravimétrica (ATG)

O perfil térmico do amido, amido catiônico, maltodextrina e dos respectivos polímeros (amido/TDI, catiônico/TDI e maltodextrina/TDI) foi avaliado por análise termogravimétrica (ATG) e as temperaturas de maior velocidade de perda de massa foram calculadas pela primeira derivada. A Figura 36 apresenta as curvas obtidas por ATG dos materiais estudados.

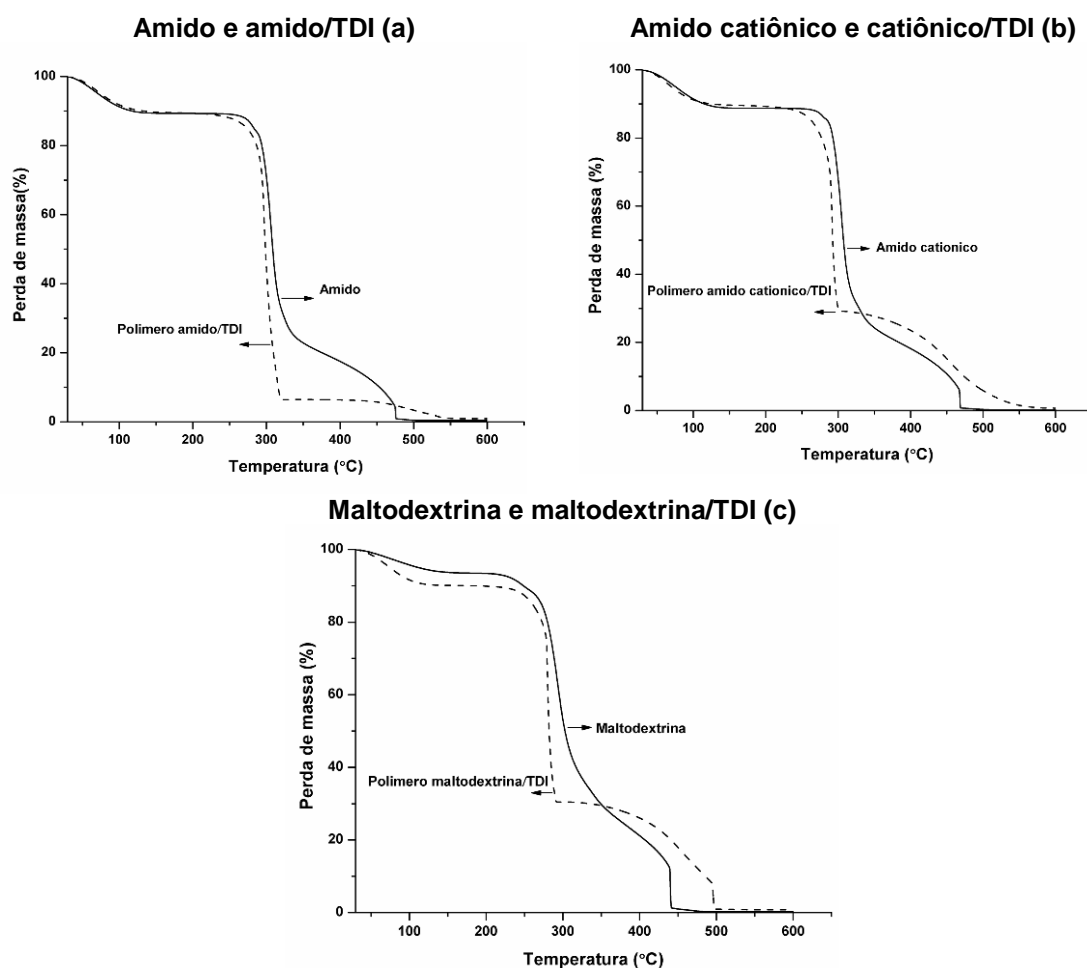


Figura 36 - Termogramas obtidos por ATG do amido e amido/TDI (a), amido catiônico e catiônico/TDI (b) e maltodextrina e maltodextrina/TDI (c) em atmosfera oxidante.

Observando as curvas obtidas por termogravimetria dos diversos carboidratos em estudo, foi possível verificar a ocorrência de eventos térmicos similares, isto é, com decomposição em três etapas, sendo que à primeira etapa foi atribuída a perda de água, que ocorreu entre 111°C e 112°C. Segundo Aggarwal [AGGARWAL *et al.*, 1997], em atmosfera oxidante o processo de degradação, tanto do amido quanto da celulose, ocorre em duas etapas, enquanto que, em atmosfera inerte, o segundo processo não é observado. De acordo com Rudnik e Aggarwal [RUDNIK *et al.*, 2006; AGGARWAL *et al.*, 1997,

1998], perdas de massa com início em aproximadamente 250 °C, estão associadas à despolimerização do amido. Dessa maneira, para os carboidratos, a segunda perda de massa foi atribuída a despolimerização dos carboidratos e a terceira a volatilização dos resíduos formados.

Tabela VII - Temperatura de maior velocidade de perda de massa dos materiais obtidas por DTG.

Amostra	Etapas de perda de massa	Temperatura (°C)
Amido	I	112
	II	307
	III	475
Amido/TDI	I	115
	II	296
	III	488
Amido catiônico	I	110
	II	306
	III	467
Amido catiônico/TDI	I	105
	II	291
	III	456
Maltodextrina	I	111
	II	293
	III	439
Maltodextrina/TDI	I	107
	II	279
	III	495

Nas curvas de ATG dos polímeros amido/TDI, amido catiônico/TDI e maltodextrina/TDI a decomposição térmica foi observada em três diferentes regiões de temperatura, revelando um processo em três etapas e para estes polímeros a primeira etapa também foi atribuída à perda de água.

Foi observado que as perdas de massa, tanto dos carboidratos quanto dos polímeros carboidrato/TDI, ocorrem numa mesma faixa de temperatura. Todavia, sabe-se que, em atmosfera de oxigênio, os carboidratos apresentam

perda de massa em duas etapas e que o poliuretano, de maneira geral, também apresenta perda de massa em duas etapas. Destas, a segunda etapa é associada à decomposição da ligação uretânica, que normalmente começa a se dissociar numa faixa de temperatura entre 200-300°C, ou seja, a mesma temperatura associada à decomposição do amido.

Mohamed [MOHAMED *et al.*, 2011] em um estudo similar, atribuiu a perda de massa entre 250 - 375°C à quebra da ligação uretânica formada com o carboidrato. De acordo com proposto por Mohamed, a perda de massa, que ocorre nesta faixa de temperatura, pode ser atribuída à clivagem da ligação uretânica e, a terceira, à volatilização dos resíduos [ZHANG *et al.*, 2009; BHASKAR *et al.*, 2004]. Essas observação podem ser associadas aos resultados obtidos para os polímeros obtidos em solução, preparados neste trabalho

5.1.3.4. Difração de raios X (DRX)

As amostras de amido, amido catiônico e maltodextrina foram analisadas por meio da técnica de difração de raios X a fim de se observar possíveis alterações nos padrões de cristalinidade dos carboidratos, após a reação com o TDI. Os difratogramas de raios X dos carboidratos e dos polímeros amido/TDI, amido catiônico/TDI e maltodextrina/TDI estão apresentados na Figura 37.

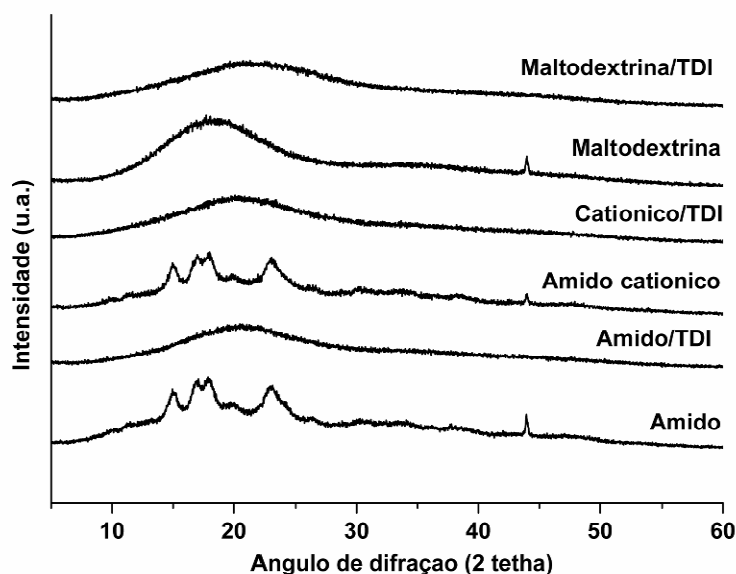


Figura 37 - Difrátogramas de raios X dos carboidratos e dos polímeros.

Os grânulos de amido, por serem parcialmente cristalinos, proporcionam padrões específicos de difração de raios X. Estes padrões de cristalinidade para amidos no estado nativo, são variáveis, conforme as fontes vegetais. O padrão A é característico de amido de cereais. O padrão B, de amido de tubérculos e amidos ricos em amilose. O padrão C é considerado uma mistura dos padrões A e B e é característico da maior parte dos amidos de legumes e de cereais que cresceram em condições específicas de temperatura e hidratação [PARKER e RING, 2001; CEREDA, 2001].

Os difratogramas dos amidos nativo e catiônico, estudados neste projeto, apresentaram picos de intensidade de difração característicos de cristalinidade padrão A, pois estes aparecem predominantemente em 2θ igual a 17° e 18° , um outro pico em torno de 2θ igual a 23° e ainda outro em 15° [CEREDA, 2001]. A maltodextrina apresentou a predominância de um halo, característico de uma estrutura não cristalina.

Entretanto, nos difratogramas dos respectivos polímeros, pode-se observar padrões correspondentes ao comportamento típico das estruturas não

cristalinas, representado por um halo com centro em aproximadamente 2θ igual a 20° . Segundo Da Róz [DA RÓZ *et al.*, 2009], essa perda da organização macromolecular dos amidos pode ser atribuída à formação de ligações cruzadas entre as hidroxilas do amido com as funções isocianato do TDI. Crini [CRINI, 2005] também descreveu que ligações cruzadas reduzem a quantidade de domínios cristalinos em polissacarídeos, podendo mudar a natureza cristalina do polímero no estado natural. Sendo assim, estes dados sugerem que a reação com o TDI tenha ocorrido.

5.1.3.5. Ressonância magnética nuclear de carbono (RMN ^{13}C)

A ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido foi aplicada apenas ao polímero maltodextrina/TDI, uma vez que a análise de DRX não foi muito conclusiva, pois ambos os difratogramas, tanto do polímero quanto da maltodextrina, apresentaram um halo característico de materiais não cristalinos.

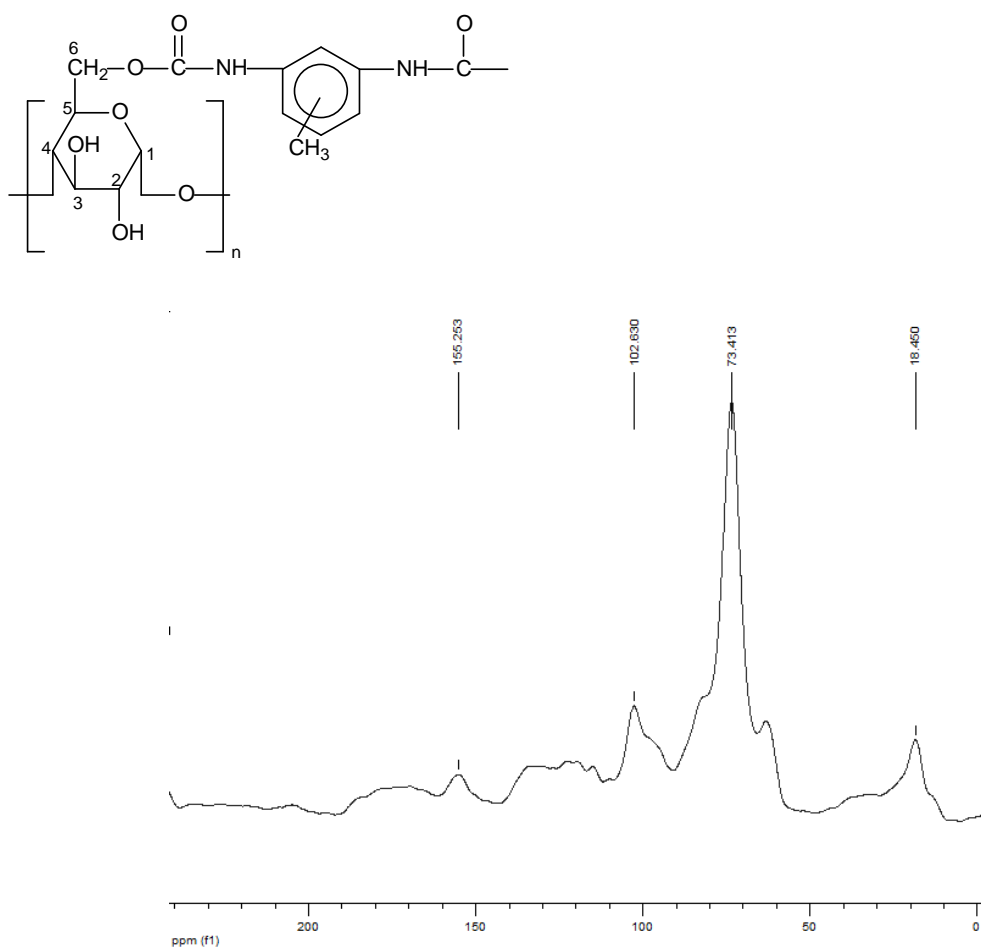


Figura 38 - Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido do polímero maltodextrina/TDI.

O espectro de RMN de ^{13}C , apresentado na Figura 38, revela a presença de um sinal em δ 102,6 ppm que corresponde ao carbono anomérico (C-1) da unidade de anidroglicose, naturalmente presente na estrutura da maltodextrina. O sinal mais intenso no espectro apareceu em δ 73,4 ppm, sendo associado aos carbonos C-2, C-3 e C-5 dessa mesma unidade. O carbono da carbonila uretânica foi observado em δ 155,2 ppm e o sinal em δ 18,4 ppm foi atribuído ao CH_3 presente no diisocianato de tolueno (TDI) [RIVERA-ARMENTA *et al.*, 2004, LAPPRAND *et al.*, 2005]. Esses dados sugerem a formação do poliuretano-maltodextrina.

5.2. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS

Os ésteres metílicos foram preparados pela transesterificação alcalina do óleo de milho, utilizando o processo em uma única etapa. Após o tempo requerido de reação, foi observada a formação de duas fases, a fase rica em éster e a fase rica em glicerina. A fase rica em ésteres foi caracterizada por RMN de ^1H e de ^{13}C quantitativo.

5.2.1. Ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C

Primeiramente, o óleo de milho e os ésteres metílicos foram caracterizados por RMN de ^1H e de ^{13}C . A análise quantitativa foi aplicada apenas aos ésteres. As Figuras 39 e 40 apresentam os respectivos espectros.

Observando-se os espectros de RMN de ^1H do óleo de milho puro foi possível verificar a evolução da reação de metanólise, uma vez que, os sinais de maior relevância estão na região entre δ 4,09 e 4,35 ppm, relativos aos quatro hidrogênios dos dois grupos CH_2 que se acoplam com o hidrogênio do carbono central (não simétrico) da cadeia do glicerol, resultando em um acoplamento duplo duplete, característico de óleos vegetais [PAULA *et al.*, 2010; SILVA, 2005]. No espectro de RMN de ^1H dos ésteres metílicos, esses sinais quase desaparecem, sendo observado um sinal na forma de singlete em δ 3,6 ppm referente aos hidrogênios metílicos do grupo metoxila, e que não é observado no espectro do óleo puro, o que, de acordo com a literatura, confirma a formação do produto [GELHARD *et al.*, 1995; MONTEIRO *et al.*, 2009; PAULA *et al.*, 2010].

Os sinais entre δ 61,9 e 68,8 ppm presentes no espectro de RMN de ^{13}C do óleo de milho revelaram a presença dos átomos de carbono da glicerina presente na cadeia do triacilglicerol, que são correspondentes aos carbonos metileno (CH_2) e metino (CH), respectivamente. Na região de δ 172,5 e 172,9 ppm, foram observados dois sinais atribuídos ao carbono carbonílico ($\text{C}=\text{O}$). No

espectro de RMN de ^{13}C do éster metílico, foi verificado o aparecimento de um novo sinal em δ 51,6 ppm associado ao carbono metoxílico do éster metílico e o desaparecimento dos dois sinais em δ 172 ppm observados no espectro do óleo de milho, sendo verificado um único sinal em δ 174,4 ppm referente ao carbono carbonílico (C=O) do éster metílico [TARIQ *et al.*, 2011; DEKA *et al.*, 2011]. Essas diferenças observadas entre os dois espectros são indicativos de formação dos ésteres metílicos.

Na análise por RMN de ^{13}C quantitativo, foi verificado que os sinais monitorados dos triacilgliceróis em δ 173 e 172 ppm referentes às carbonilas presentes na cadeia, diminuíram de intensidade, enquanto que o sinal da carbonila de éster metílico, em δ 174 ppm, aumentou, não sendo observado sinais referentes aos acilgliceróis. Já no RMN de ^1H dos ésteres metílicos foi possível verificar sinais referentes à presença de triacilgliceróis do óleo de milho, entre δ 4,03 - 4,26 ppm, o que indica que os ésteres metílicos apresentaram ainda triacilgliceróis que não reagiram.

De acordo com Gelbart [GELBART *et al.*, 1995] é possível calcular o rendimento da transesterificação de ésteres metílicos pelo RMN de ^1H , utilizando a equação:

$$Y \% = 100 \times (2A_1/3A_2) \quad (\text{equação 4})$$

em que Y é o rendimento e A_1 e A_2 correspondem às áreas relativas dos picos do grupo metoxila e dos hidrogênios metilênicos, respectivamente. De acordo com o proposto por Gelbart, o rendimento obtido para a transesterificação realizada foi acima de 100 %, o que pode ser justificado pela presença de triacilgliceróis verificados no espectro de RMN de ^1H . Dessa maneira, esses cálculos foram descartados.

Portanto, foi utilizada outra correlação entre os hidrogênios dos ésteres, que foram os hidrogênios da metila terminal com o hidrogênio da metoxila do éster, sendo obtida uma conversão de 84,9 % (Figura 41).

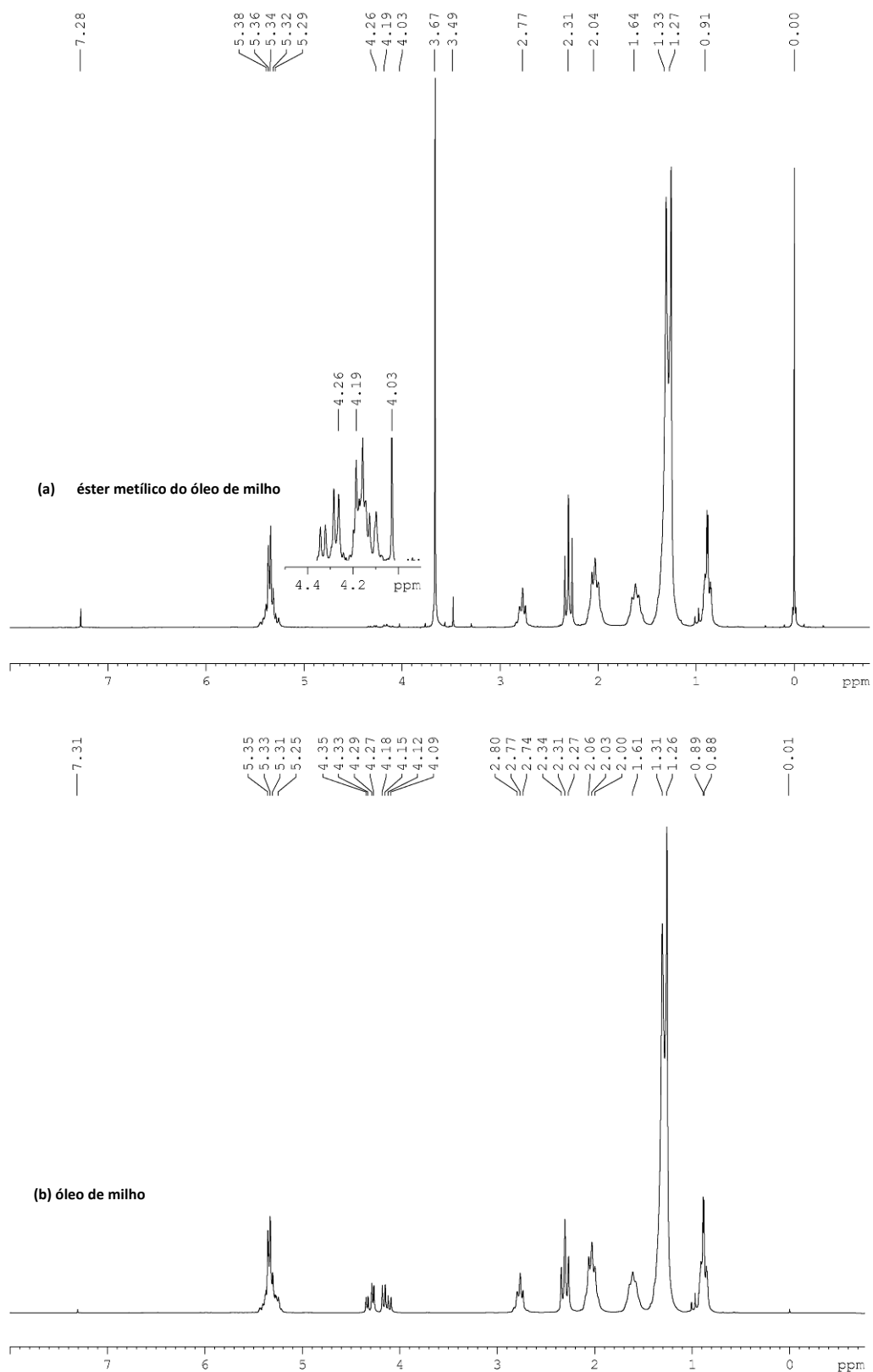


Figura 39 - Espectro de RMN de ^1H do (a) éster metílico e do (b) óleo de milho.

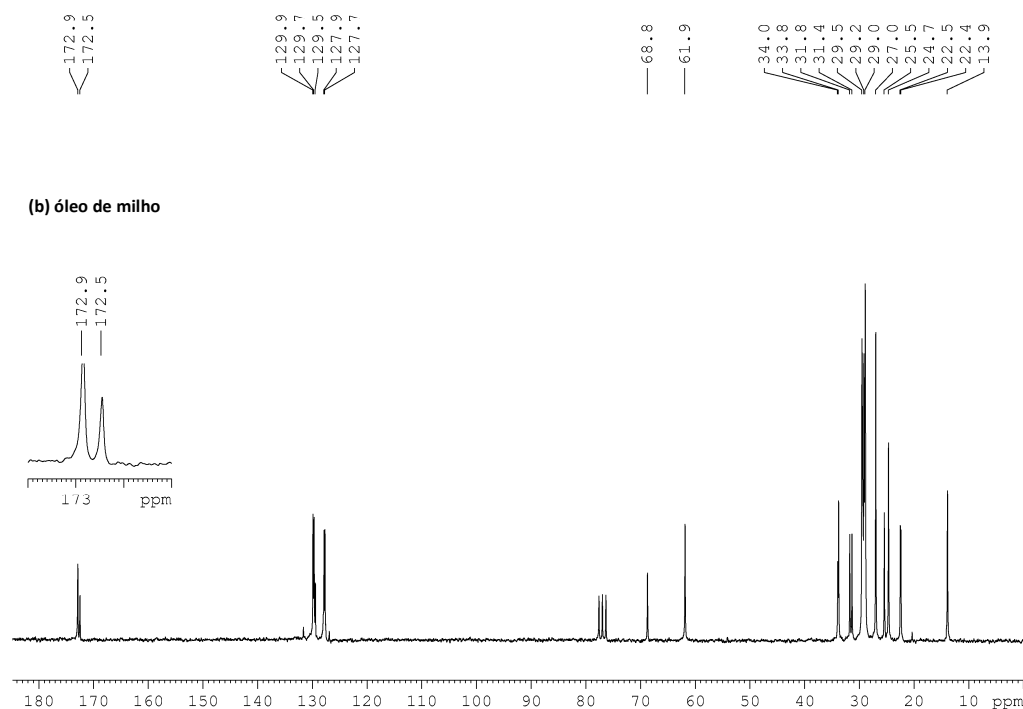
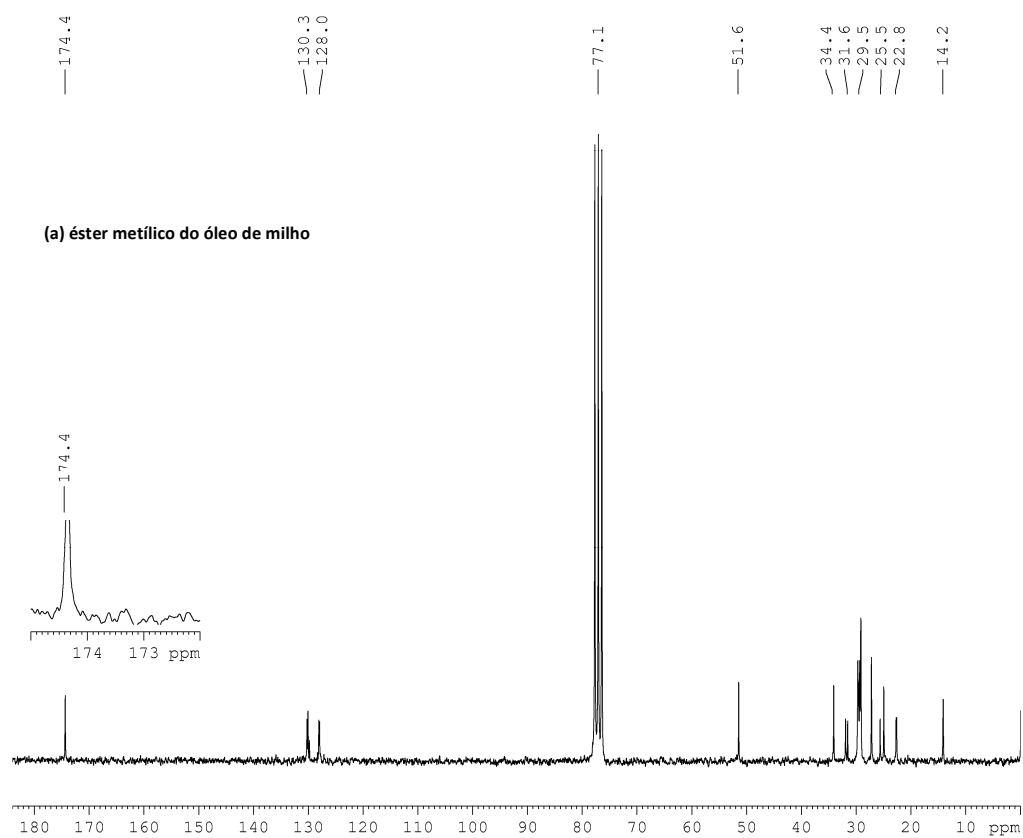


Figura 40 - Espectro de RMN de ^{13}C do (a) éster metílico e do (b) óleo de milho.

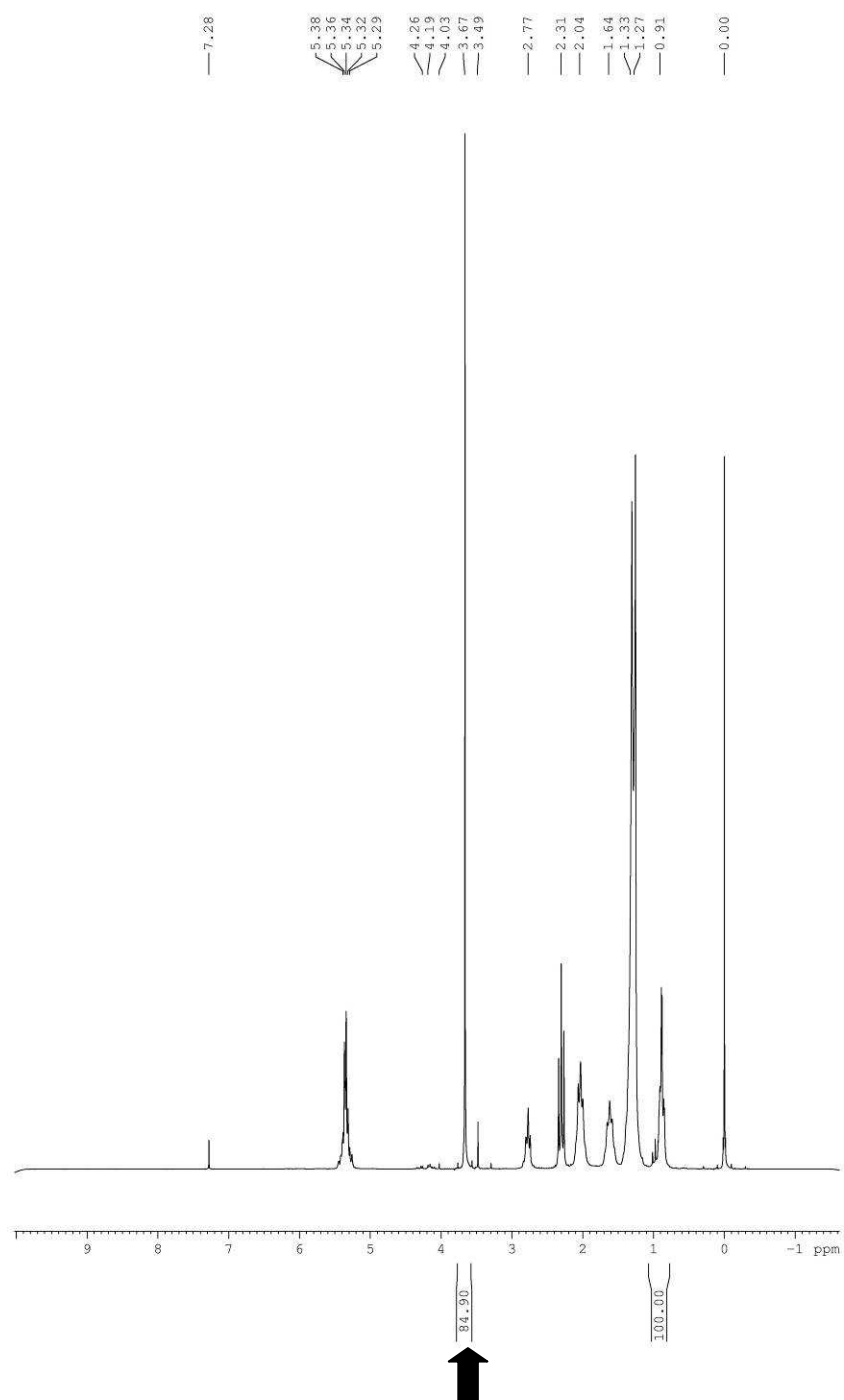


Figura 41 - Espectro de RMN de ^1H éster metílico.

5.3. ESTUDOS DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Após a síntese e caracterização dos materiais uretânicos e a preparação dos ésteres metílicos, foram realizados os estudos de purificação. Vale ressaltar que não foi aplicado nenhum tipo de tratamento aos ésteres metílicos, após a reação de transesterificação. Novamente os resultados serão apresentados de acordo com os sistemas 1, 2 e 3.

5.3.1. SISTEMA 1 – ESPUMAS DE PU/CARBOIDRATOS

O estudo de purificação foi aplicado aos ésteres metílicos utilizando todas as espumas sintetizadas (controle e com os carboidratos). Para avaliar a influência da adição do carboidrato e da massa de diisocianato na purificação do biodiesel, foi utilizado um planejamento fatorial composto de duas variáveis e dois níveis (planejamento 2²). Todas as medidas foram realizadas em triplicata e o tempo de contato das espumas com o biodiesel foi de 1 h, em repouso.

Os resultados foram analisados através de dois indicadores: teor de sabão (AOCS Cc 17-19) e índice de acidez (AOCS Ca 5a-40). O biodiesel de partida apresentou uma concentração de sabão de 1809,38 ppm e um índice de acidez de 1,85 mg KOH/ g de amostra. Os resultados estão apresentados em termos de porcentagem de redução.

A seguir, são apresentados os planejamentos fatoriais utilizados para avaliar a eficiência das espumas na purificação dos ésteres metílicos.

5.3.1.1. ESPUMAS DE MALTODEXTRINA

Os resultados da porcentagem de redução de sabão e do índice de acidez dos ésteres metílicos, utilizando a espuma com maltodextrina estão apresentados na Tabela VIII e IX.

Tabela VIII - Resultados referentes à porcentagem de redução de sabão e do índice acidez dos ésteres metílicos utilizando espumas com PPG, controle e com a maltodextrina. Indicação dos efeitos isolados e das interações entre as variáveis.

ESPUMAS BASE PPG 1000				
Massa MDI	% Maltodextrina	Efeito MDI/Malto	Média (% redução)	
			SABÃO	ACIDEZ
(-) 2,5	(-) 0	(+)	50,20 ± 2,96	7,21 ± 3,29
(+) 4,0	(-) 0	(-)	78,10 ± 0,06	8,46 ± 3,43
(-) 2,5	(+) 10	(-)	64,43 ± 4,27	21,80 ± 6,86
(+) 4,0	(+) 10	(+)	85,27 ± 0,03	22,70 ± 4,38

SABÃO: **Efeitos principais:** massa MDI: 24,37 ± 1,3; % maltodextrina: 10,70 ± 1,3
 Efeitos de interação: massa MDI x % maltodextrina: - 3,53 ± 1,3
 ACIDEZ: **Efeitos principais:** massa MDI: 1,07 ± 2,38; % maltodextrina: 14,41 ± 2,38
 Efeitos de interação: massa MDI x % maltodextrina: - 0,17 ± 2,38

Tabela IX - Resultados referentes à porcentagem de redução de sabão e do índice acidez dos ésteres metílicos utilizando espumas com PEG, controle e com a maltodextrina. Indicação dos efeitos isolados e das interações entre as variáveis.

ESPUMAS BASE PEG 1500				
Massa MDI	% Maltodextrina	Efeito MDI/Malto	Média (% redução)	
			SABÃO	ACIDEZ
(-) 2,5	(-) 0	(+)	81,53 ± 0,05	12,40 ± 0,01
(+) 4,0	(-) 0	(-)	85,20 ± 0,55	10,81 ± 0,23
(-) 2,5	(+) 10	(-)	87,68 ± 2,12	17,30 ± 0,33
(+) 4,0	(+) 10	(+)	88,90 ± 0,01	23,20 ± 0,00

SABÃO: **Efeitos principais:** massa MDI: 2,45 ± 0,55; % maltodextrina: 4,93 ± 0,55
 Efeitos de interação: massa MDI x % maltodextrina: -1,22 ± 0,55
 ACIDEZ: **Efeitos principais:** massa MDI: 2,15 ± 5,20 x 10⁻³; % maltodextrina: 8,64 ± 5,20 x 10⁻³
 Efeitos de interação: massa MDI x % maltodextrina: 3,74 ± 5,20 x 10⁻³

Observando os resultados apresentados, foi verificado que as duas variáveis estudadas (massa de MDI e % de maltodextrina) apresentaram efeitos significativos em relação à eficiência no processo de purificação do biodiesel.

Os melhores resultados foram obtidos utilizando tanto a massa de MDI quanto a presença de maltodextrina nos níveis superiores (massa de MDI 4,0 g e % maltodextrina 10). Neste caso, foram observados níveis de redução acima de 85 % para o sabão e de 22 % para o índice de acidez, independente do poliol empregado (PPG ou PEG).

As espumas que apresentaram os melhores resultados foram aquelas com uma maior % de maltodextrina após a extração com água. De qualquer maneira, a espuma PEG 4,0 g MDI controle, também apresentou uma redução acima de 85 % para o sabão, demonstrando que, mesmo a espuma sem carboidrato, teve afinidade por este contaminante.

No caso do grupo de espumas preparadas com PEG, observa-se que para redução da % de sabão, a presença de maltodextrina não apresentou uma influencia muito significativa, uma vez que a espuma controle 4,0 g MDI, apresentou uma redução de 85,2 % e sua espuma correspondente com maltodextrina 88,9 %. Já para o índice de acidez, a maltodextrina teve uma influencia mais significativa, pois a espuma controle reduziu em 10,81 % o índice de acidez do biodiesel e a espuma com maltodextrina reduziu este contaminante em 23,20 %.

As espumas nas quais foi utilizado o PPG, a presença da maltodextrina demonstrou uma maior eficiência no processo de redução da % do índice de acidez. Uma vez que, a espuma controle 4,0 g MDI reduziu em 8,46 % o índice de acidez e a corresponde com maltodextrina reduziu em 22,70 %. Para a redução da % de sabão foi observada uma diferença de 7,17 % quando se emprega a espuma com maltodextrina no lugar na espuma controle.

5.3.1.2. ESPUMAS DE ALGINATO DE SÓDIO

Os resultados da porcentagem de redução de sabão e do índice de acidez dos ésteres de partida, utilizando a espuma com alginato de sódio estão apresentados na Tabela X e XI.

Tabela X - Resultados referentes à porcentagem de redução de sabão e índice acidez dos ésteres metílicos utilizando espumas PPG controle e com o alginato de sódio. Indicação dos efeitos isolados e das interações entre as variáveis.

ESPUMAS BASE PPG 1000				
Massa MDI	% Alginato-Na	Efeito MDI/ALG-Na	Média (% redução)	
			SABÃO	ACIDEZ
(-) 2,5	(-) 0	(+)	50,20 ± 2,96	7,21 ± 3,29
(+) 4,0	(-) 0	(-)	78,10 ± 0,05	8,46 ± 3,43
(-) 2,5	(+) 10	(-)	66,80 ± 0,19	34,76 ± 0,61
(+) 4,0	(+) 10	(+)	80,29 ± 2,07	30,99 ± 0,62

SABÃO: **Efeitos principais:** massa MDI: 21,19 ± 0,76; % alginato-Na: 9,99 ± 0,76
 Efeitos de interação: massa MDI x % alginato-Na: -6,60 ± 0,76
 ACIDEZ: **Efeitos principais:** massa MDI: -1,26 ± 1,22; % alginato-Na: 25,04 ± 1,22
 Efeitos de interação: massa MDI x % alginato-Na: -2,51 ± 1,22

Tabela XI - Resultados referentes à porcentagem de redução de sabão e índice acidez dos ésteres metílicos utilizando espumas PEG controle e com o alginato de sódio. Indicação dos efeitos isolados e das interações entre as variáveis.

ESPUMAS BASE PEG 1500				
Massa MDI	% Alginato-Na	Efeito MDI/ALG-Na	Média (% redução)	
			SABÃO	ACIDEZ
(-) 2,5	(-) 0	(+)	81,53 ± 0,05	12,40 ± 0,01
(+) 4,0	(-) 0	(-)	85,20 ± 0,55	10,81 ± 0,23
(-) 2,5	(+) 10	(-)	82,76 ± 2,10	39,46 ± 3,78
(+) 4,0	(+) 10	(+)	85,35 ± 0,08	31,35 ± 4,29

SABÃO: **Efeitos principais:** massa MDI: 3,13 ± 0,55; % alginato-Na: 0,69 ± 0,55
Efeitos de interação: massa MDI x % alginato-Na: - 0,54 ± 0,55
ACIDEZ: **Efeitos principais:** massa MDI: - 4,85 ± 1,43; % alginato-Na: 23,80 ± 1,43
Efeitos de interação: massa MDI x % alginato-Na: - 3,26 ± 1,43

Para esse grupo de espumas sintetizadas com os dois polióis (PPG ou PEG) foi evidenciado que a adição do alginato de sódio influenciou mais positivamente na redução do índice de acidez do que na redução da % de sabão.

Já o aumento da massa de MDI, para o índice de acidez, apresentou um efeito negativo e para a obtenção de melhores resultados para este indicador, esta variável deve ser utilizada no nível inferior (massa de MDI 2,5 g), sendo observada uma redução na faixa dos 35 %.

As espumas de alginato-Na, assim como aquelas de maltodextrina, mostraram uma maior eficiência para redução do índice de acidez. Já para redução da concentração de sabão, as espumas controle apresentaram viabilidade de utilização quando se deseja reduzir a % deste contaminante no biodiesel.

5.3.1.3. ESPUMAS DE ALGINATO DE CÁLCIO

Os resultados da porcentagem de redução de sabão e do índice de acidez dos ésteres metílicos de partida, utilizando a espuma com alginato de cálcio estão apresentados na Tabela XII e XIII.

Tabela XII - Resultados referentes à porcentagem de redução de sabão e acidez dos ésteres metílicos utilizando espumas PPG controle e com o alginato de cálcio. Indicação dos efeitos isolados e das interações entre as variáveis.

ESPUMAS BASE PPG 1000				
Massa MDI	% Alginato-Ca	Efeito MDI/ALG-Ca	Média (% redução)	
			SABÃO	ACIDEZ
(-) 2,5	(-) 0	(+)	50,20 ± 2,96	7,21 ± 3,29
(+) 4,0	(-) 0	(-)	78,10 ± 0,06	8,46 ± 3,43
(-) 2,5	(+) 10	(-)	85,20 ± 0,02	23,96 ± 7,19
(+) 4,0	(+) 10	(+)	77,86 ± 0,06	33,87 ± 2,18

SABÃO: **Efeitos principais:** massa MDI: 10,28 ± 0,74; % alginato-Ca: 17,38 ± 0,74
 Efeitos de interação: massa MDI x % alginato-Ca: -17,62 ± 0,74
 ACIDEZ: **Efeitos principais:** massa MDI: 5,58 ± 2,22; % alginato-Ca: 21,08 ± 2,22
 Efeitos de interação: massa MDI x % alginato-Ca: 4,33 ± 2,22

Tabela XIII - Resultados referentes à porcentagem de redução de sabão e acidez dos ésteres metílicos utilizando espumas PEG controle e com o alginato de cálcio. Indicação dos efeitos isolados e das interações entre as variáveis.

ESPUMAS BASE PEG 1500				
Massa MDI	% Alginato-Ca	Efeito MDI/ALG-Ca	Média (% redução)	
			SABÃO	ACIDEZ
(-) 2,5	(-) 0	(+)	81,53 ± 0,05	12,40 ± 0,01
(+) 4,0	(-) 0	(-)	85,20 ± 0,55	10,81 ± 0,23
(-) 2,5	(+) 10	(-)	82,59 ± 2,11	20,53 ± 8,62
(+) 4,0	(+) 10	(+)	75,61 ± 2,13	30,63 ± 0,59

SABÃO: **Efeitos principais:** massa MDI: 1,65 ± 0,77; % alginato-Ca: - 4,26 ± 0,77
 Efeitos de interação: massa MDI x % alginato-Ca: 5,32 ± 0,77
 ACIDEZ: **Efeitos principais:** massa MDI: 4,25 ± 2,15; % alginato-Ca: 13,97 ± 2,15
 Efeitos de interação: massa MDI x % alginato-Ca: 5,84 ± 2,15

Nas espumas com alginato-Ca foi verificado que, para formulação com 4,0 g MDI com PPG ou PEG, a presença deste polissacarídeo, provocou uma diminuição na % de redução de sabão, em relação aos resultados obtidos com a espuma controle. Este efeito não foi observado para o índice de acidez.

Essas diferenças na % de redução de sabão podem ser explicadas pela seguinte sugestão, quando se adiciona o alginato-Ca na espuma com 4,0 g de MDI é formada uma rede tridimensional, que pode deixar a estrutura do polímero mais densa, impedindo que o sabão permeie pela espuma, ou que deva levar um tempo maior para que isso ocorra, ocasionando uma diminuição da interação sabão-espuma, assim conseqüentemente, nas condições avaliadas, foi observada uma redução da eficiência da espuma na % de redução deste contaminante.

Outro efeito observado foi que o alginato-Ca mostrou maior eficiência, que os outros carboidratos avaliados, na % de redução de sabão quando se utilizou a espuma PPG 2,5 g MDI, uma vez que, a espuma controle reduziu em 50,20 % e a espuma com alginato-Ca 85,20 %.

Para o índice de acidez os resultados observados foram os mesmos relatados para as espumas com maltodextrina ou alginato-Na, sendo que, o melhor resultado foi obtido quando a massa de MDI foi utilizada no nível superior (4,0 g) observando uma porcentagem de redução do índice de acidez acima dos 30 %.

De maneira geral, todas as espumas utilizadas reduziram a porcentagem dos dois indicadores (sabão e índice de acidez). E a adição dos carboidratos maltodextrina, alginato de sódio ou alginato de cálcio, contribuíram para obtenção de melhores resultados, principalmente para redução do índice de acidez. Dentre todas as espumas empregadas na purificação dos ésteres metílicos, o melhor resultado para a redução de sabão foi obtido utilizando a maltodextrina, 4,0 g MDI e o PEG como poliol, obtendo uma redução de 89 % e

para a redução do índice de acidez foi empregando o alginato de sódio, 2,5 g MDI e o PEG como poliol, obtendo uma redução de 39 %.

As espumas de poliuretano apresentaram viabilidade de aplicação como suportes sólidos para remoção dos contaminantes avaliados no biodiesel. Por ser uma matriz polimérica que apresenta vários grupos funcionais polares e apolares podem ser utilizadas para sorção de diferentes espécies químicas.

5.3.2. SISTEMA 2 - ESPUMAS PU/BAUXITA

O estudo de purificação dos ésteres metílicos foi realizado com as espumas PU/bauxita 5, 10 e 20 %. Conforme já abordado, o teor de sabão (AOCS Cc 17-19), índice de acidez (AOCS Ca 5a-40), foram os indicadores utilizados para avaliar a eficiência do processo. Os resultados estão apresentados em termos de porcentagem de redução (Tabela XIV) considerando que as análises sabão e índice de acidez foram realizadas em triplicata.

Tabela XIV - Resultados da purificação do ésteres metílicos utilizando espumas de PU com bauxita.

	PU controle	PU/bauxita 5%	PU/bauxita 10%	PU/bauxita 20%
Contaminantes				
Sabão	50,2 ± 2,9	89,1 ± 0,01	92,6 ± 0,01	81,5 ± 0,05
Índice de acidez	7,21 ± 3,29	10,2 ± 3,00	21,1 ± 1,00	30,4 ± 3,40

De maneira geral, pode ser observado que a utilização das espumas de PU reduziu a porcentagem dos contaminantes avaliados. Para o sabão, as espumas PU/bauxita apresentaram uma redução acima dos 80 % nas 3

proporções avaliadas, enquanto que a espuma PU controle mostrou uma redução de 50,2 % deste indicador. O melhor resultado foi obtido com a espuma PU/bauxita 10 % com uma redução de 92,6 % de sabão.

Já para a acidez, foi observado um efeito crescente na porcentagem de redução em relação à massa de bauxita presente na espuma. O melhor resultado foi obtido utilizando a espuma PU/bauxita 20 %, a qual apresentou uma redução no índice de acidez de 30,4 %.

5.3.3. SISTEMA 3 – POLIMEROS EM SOLUÇÃO

Os três polímeros preparados com amido, amido catiônico, maltodextrina e o TDI, foram utilizados na purificação dos ésteres metílicos e os resultados estão apresentados na Tabela XV.

Tabela XV - Resultados da porcentagem de redução dos contaminantes nos ésteres metílicos utilizando os polímeros com os carboidratos.

	Amido/TDI	Catiônico/TDI	Maltodextrina/TDI
Contaminantes			
Sabão	90,1 ± 2,1	91,4 ± 2,1	93,8 ± 2,1
Índice de acidez	24,2 ± 4,5	29,0 ± 1,7	32,9 ± 3,9

Todos os poliuretanos apresentaram efeitos positivos na redução dos contaminantes avaliados. O sabão foi reduzido numa faixa de 90 - 93 %. Para o índice de acidez foi verificado um efeito menor, no qual as porcentagens de redução ficaram entre 24 - 32 %. O melhor resultado, para ambos os contaminantes, foi obtido com o polímero maltodextrina/TDI.

Entre todos os polímeros avaliados, o polímero maltodextrina/TDI apresentou maiores porcentagens de redução para os contaminantes estudados. Esse comportamento pode ser associado à sua maior área superficial.

5.4. ESTUDOS DE TEMPO DE CONTATO E REUTILIZAÇÃO

5.4.1. SISTEMA 1 – ESPUMAS PU/CARBOIDRATOS

5.4.1.1. Tempo de contato

Baseando-se nos resultados obtidos na porcentagem de redução dos contaminantes estudados, foi escolhida apenas uma formulação para a realização dos estudos de tempo de contato e de reutilização, sendo definida a espuma PPG 4,0 MDI Alginato-Na.

Este estudo visou a obtenção do tempo ótimo de contato (espuma-ésteres metílicos), num intervalo de 10 - 120 min, para verificar a capacidade máxima da espuma na diminuição dos contaminantes estudados. Os resultados experimentais estão apresentados na Figura 42.

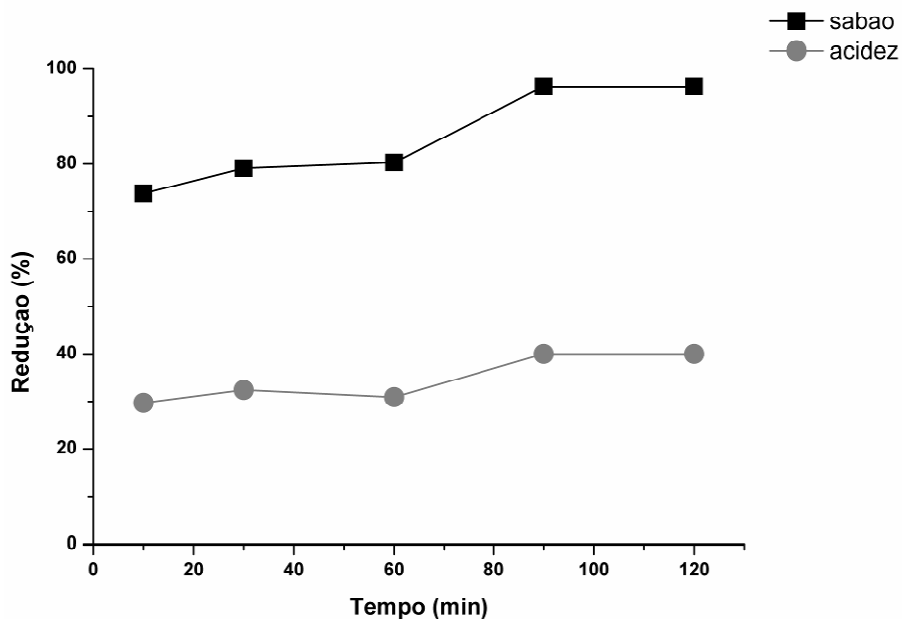


Figura 42 - Gráfico do tempo de contato da espuma PPG alginato-Na com os ésteres metílicos na diminuição dos contaminantes.

Tanto para o sabão quanto para o índice de acidez, o aumento do tempo de contato possibilitou a obtenção de uma maior porcentagem de redução, sendo que, em 90 min foi obtido o máximo de redução para ambos os contaminantes (sabão e índice de acidez) 96,3 e 40 % respectivamente, mantendo uma porcentagem de redução constante até 120 min.

5.4.1.2. Reutilização

Na reutilização das espumas foi empregado, como tempo ideal de contato, 90 minutos, já que, em média, neste tempo foram obtidos os melhores resultados, no ensaio de tempo de contato. A Figura 43 apresenta os resultados.

Os resultados correspondentes à reutilização da espuma são referentes as 2ª e 3ª purificações, não sendo aplicado nenhum tipo de tratamento na

espuma após a utilização, apenas uma prensagem para remoção do excesso de ésteres metílicos.

Na reutilização da espuma de PU alginato-Na na purificação dos ésteres metílicos, foi verificado que tanto na primeira quanto na segunda reutilização, a espuma demonstrou eficiência para diminuir a % de sabão nos ésteres metílicos. Entretanto, foi verificada uma pequena diminuição na % de redução entre as reutilizações. Para o índice de acidez, foi verificado um efeito decrescente na diminuição deste contaminante, indicando que a espuma não demonstrou potencial para reutilização.

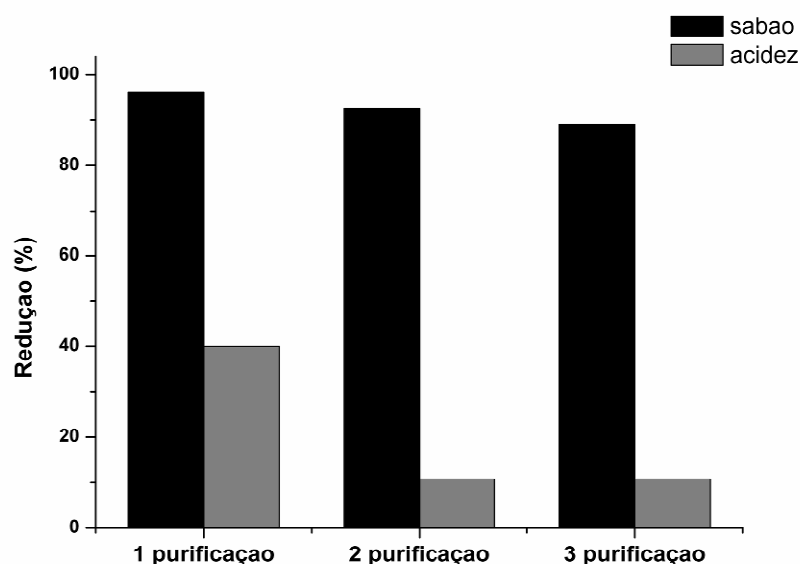


Figura 43 – Gráfico da % de redução do teor de sabão e do índice de acidez na reutilização da espuma PPG alginato-Na.

5.4.2. SISTEMA 2 – ESPUMAS PU/BAUXITA

5.4.2.1. Tempo de contato

O estudo do tempo de contato e da reutilização da espuma PU/bauxita foi realizado apenas com uma espuma, que foi escolhida com base nos resultados

obtidos no estudo de purificação inicial. Assim, foi determinado como melhor espuma a composição PU/bauxita 20 %.

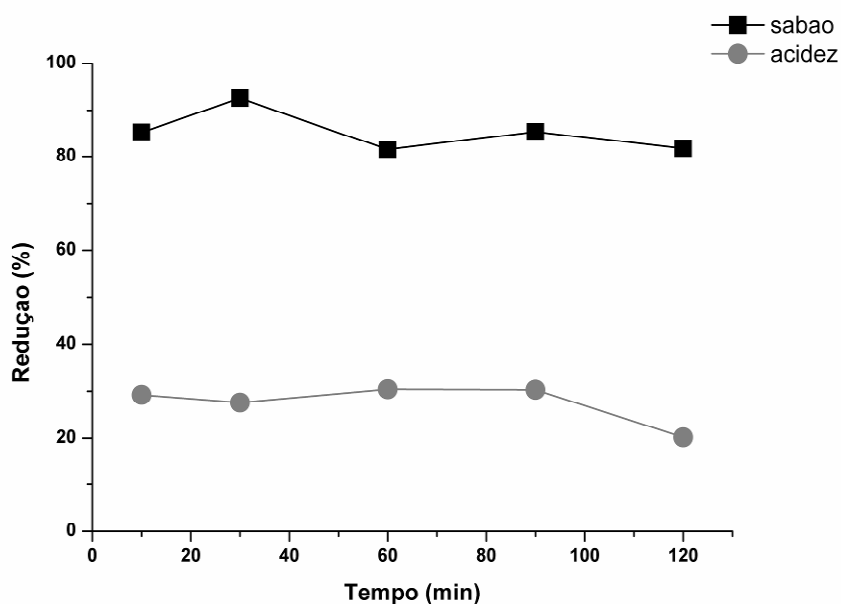


Figura 44 - Gráfico do tempo de contato da espuma PU/bauxita 20 % com os ésteres metílicos no intervalo de 10 - 120 min.

Para o teor de sabão, foi verificado que o melhor resultado foi obtido em 30 min, sendo observado uma % de redução máxima de 92,6 %. Porém, o aumento do tempo de contato entre ésteres metílicos-espuma, levou a uma diminuição na % de redução deste contaminante. O índice de acidez apresentou um máximo de redução em 60 min de contato, sendo reduzido em 30,4 %.

5.4.2.2. Reutilização

Na avaliação da reutilização, foi utilizado o tempo de contato espuma-biodiesel de 30 min. Lembrando que não foi utilizado nenhum tipo de tratamento na espuma após a utilização. As espumas foram, apenas, levemente prensadas para remoção do excesso de ésteres metílicos.

A espuma com bauxita 20 % demonstrou eficiência na reutilização para reduzir as porcentagens de sabão e acidez, sendo observado apenas uma pequena diminuição na % de redução entre as reutilizações.

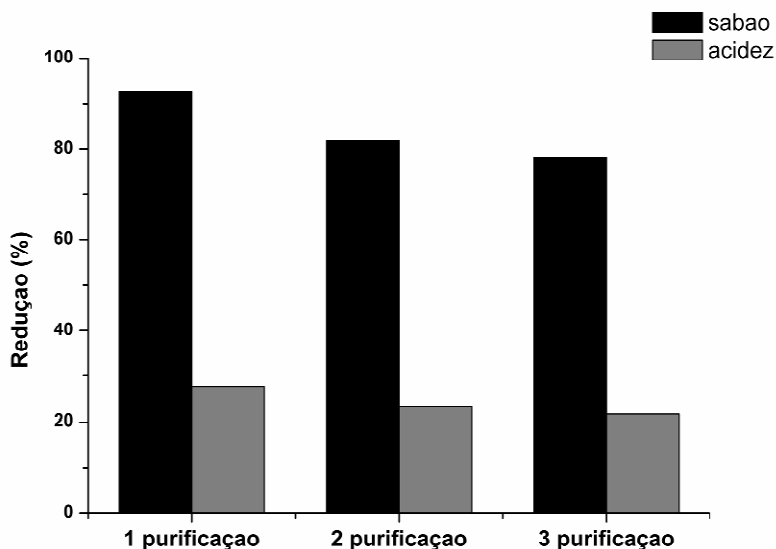


Figura 45 - Gráfico da % de redução do teor de sabão e do índice de acidez na reutilização da espuma PU/bauxita 20%.

5.4.3. SISTEMA 3 – POLÍMEROS OBTIDOS EM SOLUÇÃO

5.4.3.1. Tempo de contato

O estudo de tempo de contato entre o polímero e os ésteres metílicos foi realizado para averiguar o tempo no qual a capacidade de remoção dos contaminantes fosse máxima, sendo utilizado o poliuretano maltodextrina/TDI. O gráfico da Figura 46 apresenta os resultados.

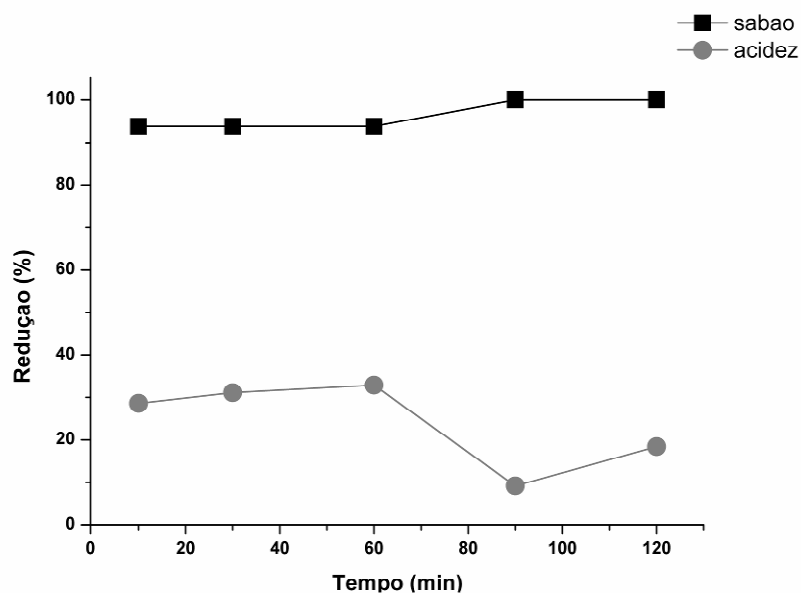


Figura 46 - Gráfico do estudo de tempo de contato maltodextrina/TDI-ésteres metílicos num intervalo de 10 - 120 min.

Para o sabão foi verificado que o aumento do tempo de contato possibilitou uma % de redução de 100 %, em 90 min , nas condições avaliadas, mantendo constante até 120 min. Quanto ao índice de acidez, foi observado um efeito crescente na % de redução até 60 min, em que o máximo de redução foi de 32,9 %.

5.4.3.2. Reutilização

A reutilização do polímero maltodextrina/TDI foi realizada apenas uma vez, na seqüência da primeira utilização, ressaltando que não foi aplicado nenhum tipo de tratamento de recuperação dos polímeros entre os ensaios de purificação. A reutilização foi realizada utilizando o tempo de 30 min, no qual a % de redução de sabão foi de 93,8 % e do índice de acidez 31,1 %.

Para o sabão e o índice de acidez, foi verificado que o polímero manteve os níveis de redução similares ao obtido na sua primeira utilização (93,8 % e

31,1% respectivamente), sendo verificada a possibilidade de reutilização deste polímero sem a necessidade de aplicar um procedimento de limpeza entre as purificações.

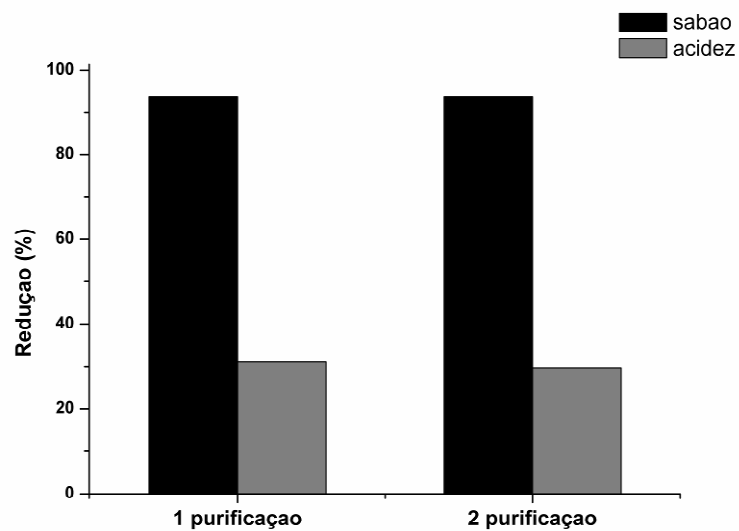


Figura 47 - Gráfico do resultado de purificação dos ésteres metílicos para % de redução do teor de sabão e do índice de acidez na reutilizando o polímero maltodextrina/TDI.

6. CONCLUSÕES E OBSERVAÇÕES IMPORTANTES

6.1. SISTEMA 1 - Espumas de PU/carboidratos

As espumas de PU com os carboidratos maltodextrina, alginato de sódio ou alginato de cálcio foram eficientemente preparadas pelas metodologias propostas. As extrações aquosas e a posterior quantificação dos carboidratos totais presentes nestas as águas de extração evidenciaram que uma quantidade expressiva de carboidrato ficou imobilizada na estrutura das espumas.

As análises por IVTF-RTA das espumas com os carboidratos demonstraram bandas de absorção típicas de poliuretanos e as análises de PCA mostraram que existem diferenças entre os espectros das espumas controle e os daquelas com os carboidratos. A análise térmica por CED demonstrou valores de temperatura de transição vítrea superiores para as espumas com os carboidratos. As curvas de ATG, tanto das espumas controle quanto daquelas com os carboidratos revelaram perda de massa em duas etapas, característica de poliuretanos. Com os resultados obtidos no teste de absorção de água, foi verificado que a introdução dos carboidratos na estrutura química contribuiu para aumentar a porcentagem de absorção de água em relação às espumas controle.

Nos estudos de purificação, a utilização de espumas com os carboidratos demonstrou a potencialidade deste material para a redução dos contaminantes avaliados, sendo que o melhor resultado foi obtido com a espuma de PU PPG 4,0g MDI alginato de sódio e, para obtenção de uma redução máxima dos contaminantes, o tempo ótimo de contato entre espuma-biodiesel foi de 90 minutos. Além disso, a espuma apresentou a possibilidade de reutilização por pelo menos uma vez.

Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade da preparação de espumas de PU com carboidratos, bem como sua utilização como material alternativo no processo de purificação do biodiesel.

6.2. SISTEMA 2 - Espumas de PU/bauxita

As espumas de PU/bauxita foram preparadas nas 3 proporções 5, 10 e 20 %, em massa, de bauxita, em relação à massa do polioli. As análises no IVTF e DRX dessas espumas revelaram um perfil similar ao da espuma PU controle. A espuma de PU/bauxita 20 % apresentou células abertas, com morfologia similar ao da espuma controle, conforme verificado pelo MEV. A calorimetria exploratória diferencial demonstrou um abaixamento na temperatura de transição vítrea da espuma PU/bauxita 20 % em relação à da espuma controle e as curvas de ATG demonstraram perda de massa em três etapas para a espuma PU/bauxita 20 %.

De maneira geral, as espumas PU bauxita, nas várias proporções avaliadas, demonstraram viabilidade para redução dos contaminantes estudados. Nos estudos de tempo de contato e reutilização foi utilizada a espuma com 20% de bauxita. Em relação ao tempo de contato espuma-biodiesel a redução máxima para a maioria os contaminantes foi obtida em um tempo de 30 minutos. Na reutilização, essa espuma apresentou possibilidade de re-uso por pelo menos duas vezes.

6.3. SISTEMA 3 - Polímeros uretânicos obtidos em solução

Os polímeros em solução: amido/TDI, amido catiônico/TDI e maltodextrina/TDI foram sintetizados com sucesso. A microscopia eletrônica de varredura revelou mudanças na morfologia dos polímeros. Através da análise por IVTF foi observado o aparecimento de uma banda na região de 1718 cm^{-1} característico da carbonila uretânica, não observada nos espectros dos carboidratos. As curvas ATG apresentaram perda de massa em duas etapas e os difratogramas de raios X dos polímeros uretânicos revelaram um halo centrado em 2θ igual a 20° , característico de uma estrutura não cristalina, em

contraste com o observado para os carboidratos. O RMN de ^{13}C no estado sólido do polímero maltodextrina/TDI apresentou um sinal em δ 155,2 ppm característico de carbonila uretânica. Estes resultados sugerem a formação do polímero carboidrato-TDI.

Os polímeros uretânicos em solução também apresentaram viabilidade de aplicação para purificação do biodiesel considerando a redução dos contaminantes estudados. Entre os três polímeros, o melhor resultado foi obtido com a maltodextrina/TDI e o tempo ótimo de contato foi 30 minutos. Além disso, demonstrou a possibilidade de reutilização pelo menos uma vez, sem a necessidade da aplicação de um processo de lavagem ao material uretânico.

7. REFERÊNCIAS

AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. The effect of chemical modification on starch studied using thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 324, p. 1-8, 1998.

AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D.; HEON, K. Comparative thermal analysis study of two biopolymers, starch and cellulose. **Journal of Thermal Analysis**, v. 50, p. 7-17, 1997.

ALFANI, R.; IANNACE, S.; NICOLAIS, L. Synthesis and characterization of starch-based polyurethane foams. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, p. 739-745, 1998.

AOCS **American oil chemists' society**. Official method Ca 5a-40 Free fatty acids, 1996

AOCS **American oil chemists' society**. Official method Cc 17-95 Soap in oil titrimetric method, 1996.

ARAUJO, R. C. S.; PASA, V. M. D.; MELO, B. N. Effect of biopitch on the properties of flexible polyurethane foams. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1420-1428, 2005.

ASTM **American Society for Testing and Materials** D570 – 95 Standard test method for water absorption of plastics.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL, A. R.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Applied energy**, v. 88, p. 4239-4251, 2011.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, p. 437-443, 2011.

BAHATTAB, M. A.; DONATO-ROBLES, J.; GRACIA-PACIOS, V.; MARTIN-MATINEZ, J. M. Characterization of polyurethane adhesives containing nanosilicas of different particle size. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 31, p. 97-103, 2011.

BAJPAI, S. K.; SHARMA, S. Investigation of swelling/degradation behaviour of alginate beads crosslinked with Ca^{2+} and Ba^{2+} ions. **Reactive and Functional Polymers**, v. 59, p. 129-140, 2004.

BARIKANI, M.; MOHAMMADI, M. Synthesis and characterization of starch-modified polyurethane. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 773-780, 2007.

BERRIOS, M.; MARTIN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTIN, C. A. Purification of biodiesel from used cooking oils. **Applied Energy**, v. 88, p.3625-3631, 2011.

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, p. 459-465, 2008

BHASKAR, M.; ARUNA, P.; JEEVAN, R. J. G. β -Cyclodextrin-polyurethane polymer as solid phase extraction material for the analysis of carcinogenic aromatic amines. **Analytica Chimica Acta**, v. 509, p. 39-45, 2004.

BOWEN, H. J. M. Absorption by polyurethane foam: new method of separation. **Journal of Chemical Society (A)** p.1082-1085 1970.

BRAUN, T.; FARAG, A. B. Polyurethane foams and microsphere in analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, v. 99, p. 1-36, 1978.

BRODERICK, E.; LYONS, H.; PEMBROKE, T.; BYRNE, H.; MURRAY, B.; HALL, M. The characterization of a novel, covalently modified, amphiphilic alginate

derivate , which retains gelling and non-toxic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v 298, p. 154-161, 2006.

CANEVAROLLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007.

CAO, X.; LEE, L. J.; WIDYA, T.; MACOSKO, C. Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties. **Polymer**, v. 46, p. 775-783, 2005.

CEREDA, M. P. Propriedades gerais do amido, Fundação Cargill: São Paulo, 2001.

CHATTOPADHYAY, D. Y.; WEBSTER, D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethane. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 1068-1133, 2009.

CHRONAKIS, S. I. On the molecular characteristics, compositional properties, and structural-functional mechanisms of maltodextrins: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 38, p. 599-637, 1998.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v.25, p. 490-498, 2002

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. D.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados de milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 268-273, 2005.

COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C.; ALVES, T. L.; GOMES, A. S. Síntese e caracterização de poliuretanos em dispersão aquosa à base de polibutadieno líquido hidroxilado e diferentes diisocianatos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p. 248-254, 2002.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v.30, p.38-70, 2005.

DA RÓZ, A. L.; CURVELO, A. A. S.; GANDINI, A. Preparation and characterization of cross-linked starch polyurethanes. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 526, 2009.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. RAMPIM, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, p. 776-792, 2009.

DEKA, D. C.; BASUMATARY, S. High quality biodiesel from yellow oleander (*Thevetia peruviana*) seed oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 1797-1803, 2011.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência-Rural**, v. 39, p. 945-954, 2009.

DOMINGOS, A. K.; SAAD, E. B.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology. **Bioresource Technology**, v.99, p.1837-1845, 2008.

DONNELLY, M. J.; STANFORD, J. L.; STILL, R. H. The conversion of polysaccharides into polyurethanes: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 14, p. 221-240, 1991.

DRAGET, K. I.; TAYLOR, C. Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 251-256, 2011.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and relates substances. **Analytical Chemistry**, 1956, 28, 350.

ENCIMAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing & Technology**, v. 88, p. 513-522, 2007.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, p. 19-23, 2005.

FERREIRA, R. S. Desenvolvimento de materiais poliméricos uretânicos para purificação de gás natural: remoção de mercúrio e compostos à base de enxofre. **Dissertação de Mestrado em Química** – Universidade Federal do Paraná, pp 80, 2006.

GARG, S.; JANA, A. K. Characterization and evaluation of acylated starch with different acyl groups and degrees of substitution. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1623-1630, 2011.

GELBARD, G.; BRES, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F. ^1H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. **Journal American Oil Society**, v. 72, p. 1239-1241, 1995.

GOMES, A. L. Desenvolvimento e aplicação de espumas uretânicas para a adsorção de bifenilas policloradas em óleo mineral isolante. **Dissertação de Mestrado**. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), pp101, 2006.

GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 378, p. 453-461, 2011.

Ha, S.; Broecker, H. C. Characteristics of polyurethanes incorporating starch granules. **Polymer**, V. 43, p. 5227-5234, 2002.

HOWARD, G. T.; Biodegradation of polyurethane: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 49, p. 245-252, 2002.

IONESCU, M. Chemistry and Technology of polyols for polyurethanes. **Rapra Technology**, 2005.

JANG, S. H.; MIN, B. G.; JEONG, Y. G.; LYOO, W. S.; LEE, S. C. Removal of lead ions in aqueous solution by hydroxyapatite/polyurethane composite foam. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 1285-1292, 2008.

JONES, B. E. H; HAYNES, R. J.; PHILIPS, I. R. Effect of amendment of bauxite processing sand with organic materials on its chemical, physical and microbial properties. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 2281-2288, 2010.

JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; WODNICKA, K. Characteristics of cereal starch granules surface using nitrogen adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 54, p. 103-110, 2002.

KARAOSMANOGLU, F.; CIGIZOGLU, K. B.; TUTER, M.; ERTEKIN, S.

Investigaton of the refining step of biodiesel production. **Energy & Fuel**, v.10, p. 890-895, 1996.

KENNEDY, J.F.; KNILL, C.J.; TAYLOR, D.W. Maltodextrins. In: KEARSLEY, M.W.; DZIEDZIC, S.Z. (ed.). **Handbook of Starch Hydrolysis Products and their Derivatives**. Glasgow: Blackie Academic ; p. 65-82, 1995.

KLIMAVICIUTE R, RIAUKA A, ZEMAITAITIS A. The binding of anionic dyes by cross-linked cationic starches. **Journal of Polymer Research**, v.14 p. 67, 2007.

KLOPROGGE, J.T.; RUAN, H. D.; FROST, R. L. Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspor. **Journal of Material Science**, v.37, p.1121-1129, 2002.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgar Blucher, 2006.

KRICHELDORF, H. R.; NUYKEN, O.; SWIFT, G. **Handbook of Polymer Synthesis**. New York: Marcel Dekker, 2005.

KUCEK, K. T. otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino. **Dissertação de Mestrado em Química** – Universidade Federal do Paraná, PP 123, 2004.

KUCEK, K. T.; CÉSAR-OLIVEIRA, A. F.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal of the American Oil Chemical Society**, v. 84, p. 385-392, 2007.

KWON, O.; OH, S.; LEE, S.; LEE, N.; SHIN, C.; PARK, J. Hydrophilic and flexible polyurethane foam using sodium alginate as poliol: Effects of PEG molecular weight and cross-linking agent content on water absorbency. **Fiber and**

Polymers, v. 8, p. 347-355, 2007.

KWON, O.; YANG, S.; KIM, D.; PARK, J. Characterization of polyurethane foam prepared by using starch as polyol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 1544-1553, 2006.

LANGRISH, T. A. G.; CHAN, W. C.; KO, K. Comparison of maltodextrin and skim milk wall deposition rates in a pilot-scale spray dryer. **Power Technology**, v. 179, p. 84-89, 2007.

LAPPRAND A., BOISSON F., DELOLME F., MÉCHIN F., PASCAULT J. P. Reactivity of isocyanates with urethanes: conditions for allophanate formation. **Polymer Degradation Stability**, v. 90, p. 363-373, 2005.

LEMOS, V. A.; PASSOS, A. S.; NOVAES, G. S.; SANTANA, D. A.; CARVALHO, A. L.; SILVA, D. G. Determination of cobalt, copper and nickel in food samples after pré-concentration on a new pyrocathol-functionalized polyurethane foam sorbent. **Reactive and Functional Polymers**, v. 67, p. 573-581, 2007.

LEMOS, V. A.; SANTOS, M. S.; SANTOS, E. S.; SANTOS, M. J. S.; dos SANTOS, W. N. L.; SOUZA, A. S.; de JESUS, D. S.; das VIRGENS, C. F.; CARVALHO, M. S.; OLESZCZUK, N.; VALE, M. G. R.; WELZ, B. FERREIRA, S. L. C. Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pré-concentration – A review. **Spectrochimica acta part B: Atomic spectroscopy**, v. 62, p. 4-12, 2007.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, p. 1083-1095, 2010.

LIANG, C. X.; HIRABAYASHI, K. Improvements of the physical properties of fibroin membranes with sodium alginate. **Journal of Applied Polymer Science**,

v.45, p. 1037-1943, 1992.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS, J. B.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, p. 600-603, 2007.

LUO, J.; WANG, X.; LI, J.; ZHAO, X.; WANG, F. Conductive hybrid film from polyaniline and polyurethane-silica. **Polymer**, v. 48, p. 4368-4874, 2007.

LUZ Jr, G. E.; GUIMARÃES NETO, J. M.; MOITA NETO, J. M. Ação adsorvente da bauxita sobre óleo isolante. **Química Nova**, v. 28, p. 535-538, 2005.

LV, Z.; ZHANG, L.; YANG, Y.; BI, X. Preparation and properties of polyurethane/zeolite X composites. **Materials and Design**, v. 32, p. 3624-3628, 2011.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

MANI, R.; BHATTACHARYA, M. Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 515-526, 2001.

MANIQUE, M. C.; FACCINI, C. S.; ONOREVOLI, B.; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. Rice rusk ash as na adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Fuel**, v. 92, p. 56-61, 2011.

MARCON, M. J. A.; AVANCINI, S. R. P.; AMANTE, E. R. Propriedades químicas e tecnológicas do amido de mandioca e do polvilho azedo. Florianópolis: Editora da UFSC. 2007.

MEHER, L. C.; VIDYA, S.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.

MOAWED, E. A.; EL-SHAHAT, M. F. Preparation, characterization and application of polyurethane foam functionalized with α -naftol for preconcentration and determination of trace amounts of nickel and copper in cast iron and granite. **Reactive and functional polymers** v. 66, p. 720-727, 2006.

MOHAMED, H. M.; WILSON, L. D.; HEADLEY, J. V. Design and characterization of novel β -cyclodextrin based copolymer materials. **Carbohydrate Research**, v. 346, p. 219-229, 2011.

MOHAMED, H. M.; WILSON, L. D.; HEADLEY, J. V. Estimation of the surface accessible inclusion of β -cyclodextrin based copolymers materials.. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 186-196, 2010.

MOHAMED, H. M.; WILSON, L. D.; HEADLEY, J. V. Desing and charactetization of novel β -cyclodextrin based copolymer material. **Carbohydrate Research**, v. 346, p. 219-229, 2011.

MOLLAN Jr, M.; CELIK, M. Maltodextrin. **Analytical Profiles of Drug Substances and Excipients**, v. 24, p. 307-349, 1997.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by ^1H NMR. **Fuel**, v.88, p.691-696, 2009.

MUKERJEA, R.; MUKERJEA, R.; ROBYT, J. F. Starch biosynthesis: experiments on how starch granules grow in vivo. **Carbohydrate Research**, v. 344, p.67-73, 2009.

OH, S.; KIM, W.; KIM, S.; CHUNG, Y.; PARK, J. The preparation of polyurethane foam combined with pH-sensitive alginate/bentonite hydrogel for wound dressings. **Fibers and Polymers**, v. 12, p. 159-165, 2011.

OZMEN, E. Y.; YILMAZ, M. Use of β -cyclodextrin and starch based polymers for sorption of congo red from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 303-310, 2007.

PAL, S.; MAL, D.; SLING, R. P. Cationic starch: an effective flocculating agent. **Carbohydrate Polymer**, v. 59, p. 417-423, 2005.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PARKER, R. e RING, S. G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, p. 1-17, 2001.

PAULA, A. KRUGEL, M.; MIRANDA, J.P.; ROSSI, L. F. S.; COSTA NETO, P. R. Utilização de argilas para purificação do biodiesel. **Química Nova**, v. 34, p. 91-95, 2011.

PREDOJEVIC, Z. J. The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. **Fuel**, v. 87, p. 3522-3528, 2008.

QI, F.; XU, B.; CHEN, Z.; MA, J.; SUN, D.; ZHANG, L.; WU, F. Ozonation catalysed by the raw bauxite for the degradation of 2,4,6-trichloroanisole in drinking water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 246-252, 2009.

RABELLO, M. Aditivação de Polímeros. Artiber editora: 2007

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WIHELEM, H. M. Biodiesel.

Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento. Edição 31, p. 28-37, 2003.

RIVIERA-ARMENTA, J. L.; HEINZE, Th.; MENDOZA-MARTÍNEZ, A. M. New polyurethane foams modified with cellulose derivatives. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2803-2812, 2004.

RUDNIK, E.; MATUSCHEK, G.; MILANOV, N.; KETTRUP, A. Thermal stability and degradation of starch derivatives. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 85, p. 267-270, 2006.

SALEH, J.; TREMBLAY, A.Y.; DUBÉ, M.A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. **Fuel**, v. 89, p. 2260-2266, 2010.

SARIER, N.; ONDER, E.; Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials. **Thermochimica Acta**, v. 454, p. 90-98, 2007.

SCHMITT, C. S.; CUNHA, M. E.; MORAES, M. S. A.; KRAUSE, L. C.; MANIQUE, M. C.; RODRIGUES, M. R. A.; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 558-563, 2011.

SEMWAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2151-2161, 2011.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, p. 2355-2373, 2008.

SILVA, C. L. M. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do

óleo de andiroba com etanol. **Dissertação de Mestrado** – Universidade Estadual de Campinas, pp.64, 2005.

SILVA, G. O.; TARIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 188-197, 2006.

SILVA, G. R.; SILVA-CUNHA Jr, A.; BEHAR-COHEN, F.; AYRES, E.; OREFICE, R. L. Biodegradable polyurethane nanocomposites containing dexamethasone for ocular route. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, p. 414-422, 2011.

SINGH, B.; SHARMA, D. K.; GUPTA, A. A study towards release dynamics of thiram fungicide from starch-alginate beads control environmental and health hazards. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 208-216, 2009.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. Química Orgânica vol. 2. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos S. A. 2002.

SONE, H.; FUGETSU, B.; TANAKA, S. Selective elimination of lead (II) ions by alginate/polyurethane composite foams. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 423-429, 2009.

SONG, Y. M.; CHEN, W. C. YU, T. L.; LINLIU, K.; TSENG, Y. H. Effect of isocyanates on the crystallinity and thermal stability of polyurethanes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 62, p. 827-834, 1996.

SOUZA, K. V.; PERALTA-ZAMORA, P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos fenton. **Química Nova**, v. 31, p.1145-1149, 2008.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 1º, p. 24 – 30, 2000.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 111-133, 2000.

SUJANA, M. G.; ANAND, S. Fluoride removal studies from contaminated ground water by using bauxite. **Desalination**, v. 267, p. 222-227, 2011.

SULTAN, M.; ZIA, K. M.; BHATTI, H. N.; JAMIL, T.; HUSSAIN, R.; ZUBER, M. Modification of cellulosic fiber with polyurethane acrylate copolymers. Part I: phycochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 397-404, 2011.

SZYCHER, M. **Szycher's Handbook of Polyurethanes**. CRS Press, 1999.

TARIK, M.; ALI, S.; AHMAD, F.; AHMAD, M.; ZAFAR, M. KHALID, N.; KHAN, M. A. Identification, FTIR, NMR (^1H and ^{13}C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 336-341, 2011.

TESTER, R.; KARKALAS, J; QI, X. Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal Cereal Science**, v.39, p.151-165, 2004.

TRANSVINSKAYA, T. V.; SAVELYEV, Y. V. Aqueous polyurethane-alginate compositions: peculiarities of behavior and performance. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 388-394, 2006.

VILAR, W. **Química e Tecnologia de Poliuretanos**. 3ª edição atualizada. Rio de Janeiro, 2004.

WANG, X.; HU, Y.; SONG, L.; XING, W.; LU, H.; LV, P.; JIE, G. Effect of antimony doped tin oxide on behaviors of waterborne polyurethane acrylate nanocomposites coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 1864-1869, 2010.

WANG, Y.; WANG, X.; LIU, Y.; OU, S.; TAN, Y.; TANG, S. Refining of biodiesel by ceramic membrane separation. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p.422-427, 2009.

WEI, Y.; CHENG, F.; Zheng, H. Synthesis and flocculating properties of cationic starch derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 673-679, 2008.

WIRPSZA, Z. Polyurethanes: Chemistry, Technology and Applications. Ellis Horwood Limited 1993.

XING, G.; ZHANG, S.; JU, B.; YANG, J. Study on adsorption behavior of crosslinked cationic starch maleate for chromium (VI). **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 246-251, 2006.

XIONG, J.; LIU, Y.; YANG, X.; WANG, X. Thermal and mechanical properties polyurethane/montmorillonite nanocomposites based on a novel reactive modifier. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 549-555, 2004.

XIONG, J.; ZHENG, Z.; JIANG, H.; YE, S.; WANG, X. Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite. **Composites Part A**, v. 38, p. 132-137, 2007.

YANG, J.; XIE, Y.; HE, W. Research progress on chemical modification of alginate: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 33-39, 2011

YE, J.; TU, S.; SHA, Y. Investigation to biodiesel production by two-step homogeneous base-catalysed transesterification. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7368-7374, 2010.

ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; RAMOS, L. P. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. **Talanta**, v. 63, p. 1021-1025, 2004.

ZECK, S. E. C. Utilização de espumas uretânicas no tratamento de óleo mineral isolante contaminado com PCB. **Dissertação de Mestrado** – Universidade Federal do Paraná, pp. 87, 2004.

ZHANG, J.; LI, L.; CHEN, G.; WEE, P. Influence of iron content an thermal stability of magnetic polyurethane foams. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 246-252, 2009.